

Entwicklung glimmerfreier Isolationssysteme auf Basis nanopartikulärer Füllstoffe in Epoxidharzen

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-
Universität Jena

von Dipl.-Ing. (FH) Daniel Mach

geboren am 05.04.1987 in Fürth



Als Dissertation genehmigt
durch die Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der mündlichen Prüfung: 23.07.2014

Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. Christian Robl
Erstgutachter:	Prof. Dr. Wolfgang Weigand
Zweitgutachter:	Dr. Stephanie Höppener

Aus Gründen der Interessenswahrung der Siemens AG wurden Teile dieser Arbeit als Erfindungsschriften zum Patent angemeldet beziehungsweise besitzen aktuell Schutzrechtstatus.

Schutzrechtnummern und Patentanmeldungen:

2014E06123DE - „Bruchresistente, duktile polymere Hochspannungsisolationssysteme durch Inkorporation organischer Füllstoffe, welche die Erosionsresistenz begünstigen“

Meinem Vater
Meiner Schwester
Meiner Mutter

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Dr. Wolfgang Weigand am Institut für Anorganische und Analytische Chemie an der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena angefertigt. Für die hervorragende Betreuung, das entgegengebrachte Vertrauen und die stets hilfreiche Unterstützung möchte ich mich bei meinem Doktorvater in besonders hohem Maße bedanken.

Herrn Dr. Dieter Heinl der Abteilung CT RTC MAT POL-DE möchte ich für die Ermöglichung der praktischen Aktivitäten meiner Promotion in den Laboratorien der Siemens AG, sowie für das Vertrauen und die Unterstützung danken. Ebenso gebührt mein Dank Herrn Jürgen Huber für die Aufnahme in sein Kompetenzfeld bzw. die Wertschätzung meiner Arbeiten und das Vertrauen.

Vielen Dank gilt meinem Siemens-internen Betreuer Dr. Peter Gröppel für das Vertrauen und die Förderung meiner Fähigkeiten, sowie für die anregenden Diskussionen als auch die Eingliederung in das Team und die praktischen Unterstützungen besonders zum Ende meiner Promotionstätigkeiten.

Besonderer Dank gilt ebenso meinen Promotionskollegen Dr. Christian Meichsner, Dr. Matthias Übler, Dr. Andre Grübel, Dr. Florian Eder, Dr. Steffen Lang, Dr. Pascal Heilmann, Bastian Plochmann, Sven Pihale, Philipp Grönninger, Roman Höller und Annika Ernstberger für die immense und bedingungslose praktische bzw. wissenschaftliche Unterstützung, welche im Zuge meiner Promotion stets von elementarer Bedeutung war, als auch für das freundliche und familiäre Arbeitsklima.

Igor Ritberg, Vicky Grübel, Anett Eder, Gerhard Piecha, Dr. Hans-Dieter Feucht, Thomas Frischholz, Michael Nagel, Benedikt Hönisch, Julia Wirsing, Klaus Höhn, Mirjam Futschick, Erich Bauernschmidt, Walter Fischer, Angela Schwarzenbach, Uwe Schönamsgrober, Daniel Senff und Florian Mayer möchte ich besonders für ihre ausschlaggebenden praktischen und wissenschaftlichen Unterstützungen danken, welche ebenso entscheidend für die Ausführung meiner Promotionstätigkeiten waren.

Letztlich gilt mein außerordentlichster Dank meiner Familie und Freunde für ihre besondere mir entgegengebrachte Unterstützung.

KURZFASSUNG	VIII
ABSTRACT	X
ABKÜRZUNGEN UND FORMELZEICHEN	XII
1. EINLEITUNG	1
2. STAND DER TECHNIK	4
2.1 Polymere	4
2.1.1 Einteilung	5
2.1.2 Zustandsbereiche	7
2.2 Epoxidharze	9
2.2.1 Darstellung und Reaktivität	10
2.2.2 Härtung	13
2.2.2.1 Aminische Härtung	15
2.2.2.2 Anhydridische Härtung	16
2.2.2.3 Katalytisch wirksame Stoffe	17
2.3 Nanotechnologie	18
2.3.1 Synthesestrategien	20
2.3.1.1 Flammpyrolytischer Prozess	20
2.3.1.2 Sol-Gel Prozess	23
2.3.1.3 Partikeloberfläche	26
2.3.1.4 Core-Shell Partikel	27
2.3.2 Nanokomposite	28
2.3.2.1 Dielektrischer Verlustfaktor und Permittivität	28
2.3.2.2 Modelle der Erosionsresistenz	30
2.3.2.3 Modelle bruchmechanischer Charakteristika	35
3. MOTIVATION UND ZIELSETZUNG	40
4. EXPERIMENTELLER TEIL	42
4.1 Werkstoffkomposition	42
4.1.1 Verwendete Materialien	42
4.1.2 Kompositherstellung	43
4.2 Kompositcharakterisierung	45
4.2.1 Evaluierung der prepolymeren Reaktivmasse	45
4.2.1.1 Rheologie	45
4.2.1.2 Thermogravimetrie	45
4.2.1.3 Epoxidwertbestimmung	46
4.2.1.4 Geilzeitbestimmung	46
4.2.1.5 Dynamische Differenzkalorimetrie	47
4.2.1.6 Lagerstabilitäten	48

4.2.2 Evaluierung des ausgehärteten Polymerkomposits	48
4.2.2.1 Dynamisch mechanische Analyse	48
4.2.2.2 Thermomechanische Analyse	49
4.2.2.3 Wärmeleitfähigkeit	49
4.2.2.4 Fourier Transform Infrarot Spektroskopie	50
4.2.2.5 Wasserauslagerung	50
4.2.2.6 Zugbeanspruchung	51
4.2.2.7 Spannungsintensitätsfaktor und Energiefreisetzungsrate	51
4.2.2.8 Dielektrischer Verlustfaktor und Permittivität	53
4.2.2.9 Oberflächenerosion	54
4.2.2.10 Lasertriangulation	55
4.2.2.11 Rasterelektronenmikroskopie	56
4.2.2.12 Transmissionselektronenmikroskopie	56
5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	57
5.1 Prepolymeres Fluid	57
5.1.1 Partikelsysteme	57
5.1.2 Rheologie	58
5.1.3 Lagerstabilitäten	61
5.1.4 Härtungseinfluss des Katalysators	62
5.2 Polymerer Werkstoff	65
5.2.1 Partikeldistribution	65
5.2.1.1 Anorganische Partikel	65
5.2.1.2 Organische Partikel	71
5.2.2 Härtungsstöchiometrie	73
5.2.3 Thermische Längenausdehnungskoeffizienten	75
5.2.4 Wärmeleitfähigkeiten	81
5.2.5 Glasübergangstemperaturen	87
5.2.6 Wasserauslagerungen	91
5.2.7 Permittivitäten	96
5.2.8 Bruchmechanische Charakteristika	100
5.2.9 Erosionsresistenzen	119
5. RESÜMEE UND AUSBLICK	138
LITERATURVERZEICHNIS	143

*The scientist does not study nature because it is
useful; he studies it because he delights in it, and he
delights in it because it is beautiful*

Jules Henri Poincaré

Kurzfassung

Das fundamentale Interesse der vorliegenden Arbeit liegt in der Exploration nanopartikulär induzierter Phänomene bzw. die Evolution polymerer Werkstoffe, welche als Hochspannungsisolationssysteme den Einsatz in stromerzeugenden Anlagen finden können. Um den gesamten Skopus der Diversität an sphärischen nanopartikulären Füllstoffen und den damit verbundenen unterschiedlichen Charakteristika zu instrumentalisieren, wurden sowohl anorganische als auch organische Füllstofffraktionen hinsichtlich ihrer Qualifikation zur Generierung einer polymeren Hochspannungsisolation selektiert und evaluiert. Neben der unterschiedlichen Füllstoffphysik galt es ebenso den Einfluss divergenter Oberflächenmodifikationen und Partikeldurchmesser zu eruieren.

Als polymere Matrix kam ein anhydridisch gehärtetes Epoxidharz auf Bisphenol-F Basis zum Einsatz. In erster Instanz erfolgte die Inkorporation der kommerziell verfügbaren Partikeldispersionen durch Mischen der jeweiligen Materialien und anschließender destillativer Separation des Dispersionslösemittels. Hierbei zeigte sich bei den anorganischen Füllstofffraktionen ein enormer Anstieg der Prepolymerviskosität im Zuge sukzessiv komparierter Gewichtsanteile an Nanopartikel, wobei eklatante Disparitäten durch divergente Oberflächenmodifikationen als auch Partikelmedianwerte emergierten. Anhand intrinsischer Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen ließ sich ein inkohärentes System an sphärischen Partikel fundieren, welches die kausale Konsequenz adäquater Polaritäten zwischen Matrix und Füllstoff bildet und somit eine homogen monodisperse Partikeldistribution substantiiert.

Um den Einsatz nanopartikulär beaufschlagter polymerer Hochspannungsisolationssysteme zu fundieren, war es von elementarer Relevanz, diese hinsichtlich diverser für den industriellen Betrieb essentieller physikalischer Parameter sowohl phänomenologisch als auch mikroskopisch zu untersuchen. Dabei wurde der thermische Längenausdehnungskoeffizient bzw. die Kompositwärmeleitfähigkeit durch Verwendung mathematischer Modelle hinsichtlich der füllstoffbedingten Charakteristika einer akkurateren Evaluierung unterzogen, wobei sich die heterogenen Matrix-Füllstoff Grenzflächen als das limitierende Kriterium offenbarten. Der Skopus der Praktikabilität einer polymeren Hochspannungsisolation unterliegt einer Restriktion, welche von der korrespondierenden Glasübergangstemperatur determiniert wird. Eine möglichst hohe Glasübergangstemperatur ist folglich vonnöten, um einen störungsfreien Betrieb stromerzeugender Anlagen bei simultaner komparierter Effizienz zu gewährleisten. Die in der Literatur kontrovers diskutierten nanopartikulär induzierten Phänomene, welche die Glasübergangstemperatur beeinflussen, konnten durch kohärente Kombination und Kollation der errungenen Kognitionen in akkuraterer Weise rekonstruiert werden. Ein markantes Defizit polymerer Hochspannungsisolationen ist deren marginale bruchmechanische Resilienz. Während eine in der Literatur beschriebene Diversität an Armierungsmöglichkeiten präsent ist, lizenziert die Prämisse einer polymeren Hochspannungsisolation lediglich die Applikation dielektrischer Füllstoffe. Diesbezüglich wurden die nanopartikulär induzierten Armierungsmechanismen sowohl anorganischer als auch organischer Füllstoffe mittels mathematischer Modelle bzw. TEM respektive REM Aufnahmen evaluiert. Anhand der Analysemethoden konnten die bruchmechanischen Charakteristika rekonstruiert werden, wobei sich bezüglich der Füllstoffphysik bzw. des Partikeldurchmessers eklatante Disparitäten offenbarten. Die dargelegten Resultate autorisieren eine mikroskopisch gestützte Explikation der phänomenologischen Charakteristika.

Eine reduzierte Materialdegradation nanopartikulär beaufschlagter Polymere unter elektrischer Beanspruchung ist in dem literarischen Bewusstsein seit langem ubiquitär. Die Kausalität dieses Phänomens impliziert die Präsenz einer das Nanopartikel umgebenden Interphase. Um die Eventualität einer Interphasenpräsenz zu fundieren bzw. disqualifizieren erfolgte in analoger Weise die Evaluierung erodierter Epoxidharzformulierungen anhand REM respektive TEM Aufnahmen. Hierbei offenbarte sich die Füllstoffphysik als auch die Oberflächenmodifikation sowie die Partikeldurchmesser bzw. interpartikulären Abstände als fundamentale Kriterien. Diesbezüglich erwies sich die Erosionsresistenz eines bi-modal gefüllten Polymers als besonders Effizient, da aufgrund des gesteigerten Quantums an nanopartikulärem Füllstoff neuartige erosionsinhibierende Charakteristika emergierten. Ein noveller Aspekt betrifft dabei die Exploration der Erosionseffizienz organischer Füllstoffe. Aufgrund der organischen Physik dieser Füllstofffraktionen bewirkte die Inkorporation organischer Partikel einen abträglichen Effekt auf die Erosionsresistenz des daraus generierten Nanokomposits, wenngleich jedoch diese für die bruchmechanische Resilienz des Polymers höchst essentiell sind. Frappierender Weise ermöglichten Core-Shell Partikelcopolymere, deren Physik sowohl organische als auch anorganische Materialkomponenten inkludiert, die Konfektionierung bruchmechanisch resilienter Nanokomposite, welche simultan eine signifikante Erosionsresistenz aufwiesen.

Anhand der in dieser Arbeit dargelegten Rekognoszierungen eröffnet sich die Möglichkeit, durch gezielte Synthese bzw. Kombination nanopartikulärer Füllstoffe den limitierenden Kompromiss zwischen bisherig konterkarierenden anorganischen Füllstoffen, welche für die Erosionsresistenz essentiell sind, und organischen Füllstoffen, deren Applikation für die Generierung eines bruchmechanisch resilienten Polymerwerkstoffes vonnöten ist, zu eliminieren, da deterministische Synergien beider Partikelklassen offenbart werden konnten.

Abstract

The fundamental interest of the present works concerns the exploration of nanoparticulate induced phenomena and respectively the evolution of polymeric materials which can be applied as high voltage insulation systems in electricity devices. Both inorganic and organic filler fractions were selected in order to exploit the full range and the different features of spherical nanoparticulate fillers as well as evaluating their eligibility to generate polymeric high voltage insulation systems. It was mainly aimed to investigate the influence of the different filler kinds as well as the divergent surface modifications and particle diameters.

An anhydride cured epoxy resin based on diglycidylether of bisphenol f was used as polymeric matrix. The incorporation of the commercially available particle dispersions has been first carried out by compounding the relative materials, followed by distillative separation of the dispersion solvent. At this juncture an enormous increase of the prepolymeric viscosity was detected in case of inorganic nanoparticles where striking disparities emerged due to the differences in surface modification and particle diameter. An incoherent system of spherical particles or rather a homogeneous monodisperse particle distribution could be revealed by means of intrinsic transmission electron microscope recordings which substantiated the causal consequence of appropriate polarities between matrix and filler.

It was of elemental relevance to exploit the nano-loaded polymeric high voltage insulation systems both phenomenological as well as microscopical in consideration of diverse physical parameters in order to consolidate their dedication. In doing so the coefficient of linear thermal expansion and accordingly the heat conductivity of the composite were subjected to an accurate evaluation regarding the nanoparticulate induced characteristics by the use of mathematic models whereupon the heterogeneous matrix-filler boundary surfaces revealed to be the limiting criterion. The scope of the applicability of a polymeric high voltage insulation system is subjected to a restriction determined by the glass transition temperature. Hence a high glass transition temperature appears to be preferable in order to assure the interference-free operation of electricity inducing devices by simultaneously increased efficiency. The glass transition temperature affecting nanoparticulate induced phenomena whichever have been controversially debated in the literature, were reconnoitered meticulously via coherent combination and comparison of the achieved acquaintances. A distinctive disadvantage of polymeric high voltage insulation systems is their marginal fracture mechanical resistance. Although the availability of a diversity of reinforcing prospects which are depicted in a variety of papers is present only dielectric fillers can be used due to the restriction proposition as their use in polymeric insulations. Concerning this matter the nanoparticulate induced reinforcing mechanisms of both inorganic and organic fillers were evaluated by means of mathematic models as well as transmission electron microscope and scanning electron microscope recordings. The fracture mechanical exhibited characteristics could be reconnoitered by means of the used methods of analysis where striking disparities revealed regarding the filler nature as well as the filler diameter. The outstanding results authorize the microscopic supported explication of the phenomenological characteristics. The cognition of a narrowed material-degradation of nano-loaded polymers has been ubiquitous in the literature for quite some time. The causality of this phenomenon implicates the presence of an interphase which surrounds the nanoparticle.

Recordings of transmission electron microscope as well as scanning electron microscope were used in an analogous manner in order to consolidate or rather disqualify the presents of an interphase. At this juncture both the filler nature and the surface modification as well as the particle diameter and the interparticulate distances revealed to be the fundamental criterions. Concerning this matter the erosion resistance of a bi-modal nano-loaded polymer rendered to be exceedingly efficient due to the comparative quantum of incorporated nanoparticulate filler. A quite novel aspect concerns the exploration of the performance of organic fillers under electrical exposure. Owing to the organic nature of these filler fraction the incorporation of organic fillers exhibited a deteriorated impact on the erosion-resistance of the so generated nanocomposite, albeit their presence is highly essential for the fabrication a fracture mechanical resistant polymer. Strikingly core-shell copolymeric-particles on the basis of both inorganic as well as organic matter rendered it possible to manufacture a so generated polymeric material which exhibits simultaneously a high fracture toughness and a significant resistance to electric induced material degradations.

The in the present work included reconnaissances establish - by means of a tightly focused synthesis and combination of different nanoparticulate fillers - the elimination of the narrowing agreement between the hitherto foiling inorganic particles, which are necessary for the erosion resistance, and organic fillers, which are major for the fracture mechanical resistance of the polymer material since synergic phenomena of the two filler fractions could be revealed.

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

ASTM	American Society for testing Materials
BADGE	2-[[4-[2-[4-(oxiran-2-ylmethoxy)phenyl]propan-2-yl]phenoxy]methyl]oxiran
BFDGE	2-[[4-[[4-(oxiran-2-ylmethoxy)phenyl]methyl]phenoxy]methyl]oxiran
Bd	Butadien
Cp	Copolymer
d	Tage
DIN	Deutsches Institut für Normung
Disp-G	Dispersion an großen Nanopartikel
Disp-K	Dispersion an kleinen Nanopartikel
DMBA	N,N-Dimethylbenzylamin
DMTA	Dynamisch-mechanische Thermoanalyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
Eq	Äquivalente
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EÄ	Epoxidäquivalent
FTIR	Fourier-transform Infrarotspektroskopie
HD	High Density
IEC	International Electrotechnical Commission
LD	Low Density
MHHPA	Methylhexahydrophthalsäureanhydrid
µm	Mikrometer
nm	Nanometer
PMMA	Polymethylmethacrylat
R	allgemeine Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskop
Si	Siloxan
St	Styrol
SÄ	Säureäquivalent
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TMA	Thermomechanische Analyse
VDE	Verband der Elektrotechnik

Lateinische Formelzeichen

Einheit

a	Risslänge / Kantenlänge	[mm]
a _E	Elektrodenkantenradius	[mm]
B	Probendicke	[mm]
C	Probennachgiebigkeit	[mm N ⁻¹]
C ₀	Molekülanzahl pro Volumen	[cm ⁻³]
C _x	Kapazität	[F]
c	Adhäsionskoeffizient	[-]
c	Partikelgeschwindigkeit	[m s ⁻¹]
D	Diffusionskoeffizient	[m ² s ⁻¹]
D	Partikeldurchmesser Verhältnis	[-]
d	Dichte	[g cm ⁻³]
d	Plattendicke / Distanz	[mm]
d ₅₀	Partikelmedianwert	[nm]
E	Energieinhalt (Rissspannung / Bruchenergie)	[kJ mol ⁻¹]
E	statischer Elastizitätsmodul	[MPa]
E	elektrische Feldstärke	[kV mm ⁻¹]
E _w	Epoxidäquivalent	[g Eq ⁻¹]
F	Kraft / Bruchkraft	[N]
f	Frequenz	[Hz]
G	Schubmodul	[GPa]
G _{1c}	kritische Energiefreisetzungsrate im Modus I	[J m ⁻²]
H	Enthalpie	[J g ⁻¹]
I	Stromstärke	[A]
K	Kompressionsmodul	[GPa]
K _{1c}	kritischer Spannungsintensitätsfaktor im Modus I	[MPa m ^{-0,5}]
K _b	Kerbseitenbreite	[mm]
k	Boltzmann-Konstante	[J K ⁻¹]
k _E	generalisierter Einstein-Koeffizient	[-]
L	Probenlänge	[cm]
L	Kollisionsfrequenz	[s ⁻¹]
M	Molekulargewicht	[mol g ⁻¹]
m	Masse	[g]
N	Konzentration	[mol L ⁻¹]

N_A	Avogadro-Konstante	[mol ⁻¹]
n	Repetitionseinheit eines Polymers	[-]
Q	Wärme	[J]
R	Radius	[mm]
S	Entropie	[J K ⁻¹]
S	Fragmentationsrate	[s ⁻¹ cm ⁻³]
T	Temperatur	[°C] [K]
T_g	Glasübergangstemperatur	[°C]
t	Zeit	[s]
U	innere Energie / Verformungsenergie	[J]
U	Spannung	[V]
u	Fluidgeschwindigkeit	[m s ⁻¹]
V	Volumen	[cm ³]
V	Volumenfraktion	[-]
v	Querkontraktionszahl	[-]
v	Partikelvolumen	[nm ³]
v_p	Traversengeschwindigkeit	[mm min ⁻¹]
W	Arbeit	[J]
W	Probenbreite	[mm]
X	Distanz	[mm]
X_L	Volumenanteil großer Partikel	[Vol.-%]
X_S	Volumenanteil kleiner Partikel	[Vol.-%]

Griechische Formelzeichen

Einheit

α	thermischer Längenausdehnungskoeffizient	[ppm K ⁻¹]
β	Koagulationsrate	[s ⁻¹ cm ⁻³]
β	Lewis-Nielsen Fusionskonstante	[-]
β	Halpin-Tsai Fusionskonstante	[-]
δ_{KR}	laterale Katastrophalrisssdimension	[μm]
tan-δ	dielektrischer Verlustfaktor	[-]
ε	Permittivität	[-]
\emptyset	Geometriefaktor	[-]
ϕ	Partikelvolumenanteil	[Vol.-%]
ϕ	Lewis-Nielsen Fusionskonstante	[-]
ϕ_{max}^{Lee}	maximaler Packungskoeffizient nach Lee	[Vol.-%]
γ	Fragmentdistribution	[cm ⁻³]
η	Partikeldistributionsfunktion	[cm ⁻³]
η	dynamische Viskosität	[mPa s]
κ	Materialwärmeleitfähigkeit	[W m ⁻¹ K ⁻¹]
λ	Kompositwärmeleitfähigkeit	[W m ⁻¹ K ⁻¹]
μ	Halpin-Tsai Fusionskonstante	[-]
π	Kreiszahl Pi	[-]
ρ	Dichte	[g cm ⁻³]
σ	Nennspannung	[Pa]
σ_M	Streckspannung	[MPa]
ω	Partikelgewichtsanteil	[Gew.-%]
ξ	Füllstoffgeometriefaktor	[-]
∇	Nabla-Operator	[-]

1. Einleitung

Der stetig ansteigende Energiebedarf ist eine direkte Konsequenz aus der fortschreitenden Technologisierung und einer rapid zunehmenden Weltbevölkerung. Dabei führt das Bestreben nach verbesserten Lebensbedingungen als auch der vermehrte Konsum an elektronischen Medien zu einem rasant anwachsenden Energiebedarf. Im Jahre 2008 betrug der weltweite Energiebedarf 518 Exajoule, was über einem Zeitraum von 35 Jahren bereits einer Verdoppelung entspricht ^[1].

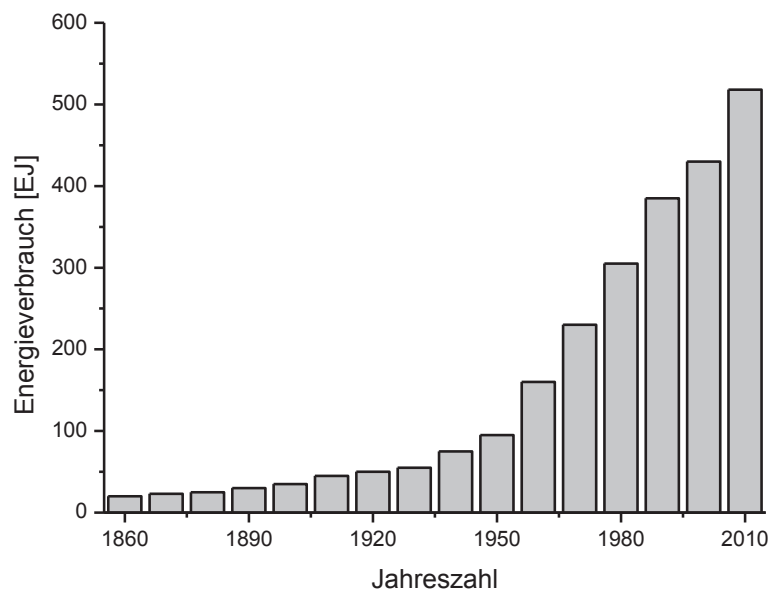


Abbildung 1: Historische Entwicklung des weltweiten Energieverbrauchs, modifiziert nach [1].

Mit der ausweitenden Urbanisierung kam es vor allem im industriellen Zeitalter zu einem sich potenzierenden Energiebedarf. So wurde der bis dato häufigste Energieträger Holz zusehends von energiedichteren Rohstoffen wie Kohle und Erdöl ersetzt, womit zudem ein Anstieg des atmosphärischen Kohlenstoffdioxidgehalts von 280 ppm auf 384 ppm bis zum Jahre 2005 einherging ^[2]. Mit einem Prozentsatz von 27 % für Kohle und 33 % für Erdöl entfallen respektable Anteile auf ausgerechnet zwei der emissionsstärksten und zudem limitierten Ressourcen ^[1]. Der bei weitem kritischste Energieträger ist jedoch das Erdöl: bis zum Jahre 2030 soll die Hälfte der weltweiten Erdölreserven bereits verbraucht worden sein ^[3]. Eine sich daraus ergebene Konsequenz besteht – neben dem Erschließen und Verbessern erneuerbarer Energiequellen – in dem Vorhaben eine Ausnutzungssteigerung bereits vorhandener Generatoren zu erreichen. Zu den größten bisherig eingesetzten Generatoren gehört die Klasse der Turbogeneratoren. Die bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe in Kraftwerken anfallende Wärme treibt Dampf- oder Wasserturbinen an, welche wiederum die synchron laufenden Turbogeneratoren speisen ^[4]. Da bereits gegenwärtig die Auslastung dieser Generatorenklasse bei 99 % liegt, kann dem Konzept der Ausnutzungssteigerung ein diffiziler Charakter zugesprochen werden ^[5]. Die Hochspannungsisolierung der strominduzierenden Komponenten innerhalb des Generators besitzt dabei einen fundamentalen Ansatzpunkt hinsichtlich der Modifizierung.

Bei gleichbleibenden geometrischen Abmessungen des Generatorelements besteht die Möglichkeit durch Entwicklung effizienterer Isolationen die Schichtdicke der Hauptisolierung zu reduzieren, bei simultaner Erhöhung des Konduktoranteils ^[6].

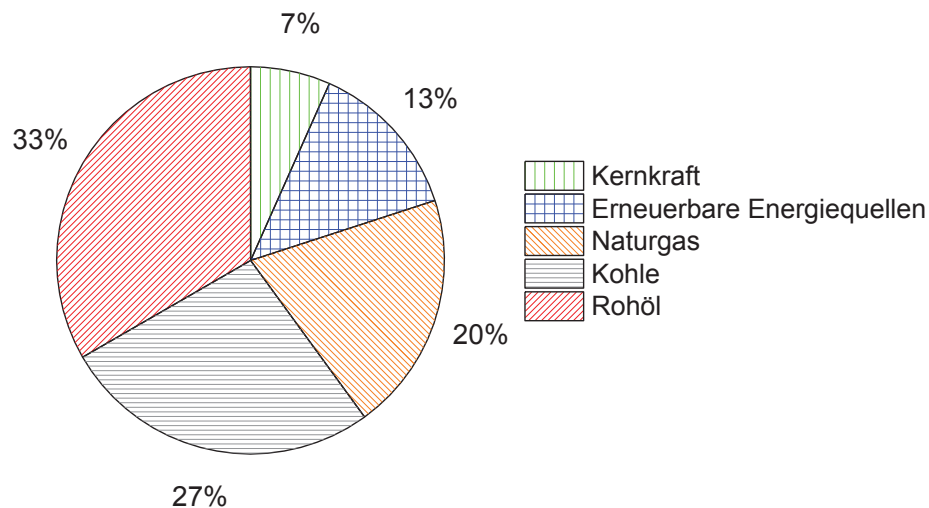


Abbildung 2: Verteilung der Energiequellen zur Stromerzeugung im Jahre 2012, modifiziert nach [1].

Eine hierbei aussichtsreiche Strategie beinhaltet die Applikation einer noch relativ unerforschten und jungen Disziplin - der Nanotechnologie. Diese Fachrichtung impliziert die Inkorporation einer schier unendlichen Anzahl von Füllstoffen, welche in mindestens einer Dimension kleiner als 100 nm groß sind, in Kunststoffe. Je nach Kombination ergeben sich hieraus neuartige Eigenschaften. So können diese sogenannten Nanokomposite sowohl bruchresistent, flexibel, kratz- und abriebsfest als auch gas- und flüssigkeitsundurchlässig, thermisch beständig, flammresistent und vor allem elektrisch isolierend wirken ^[7]. Als Grundstein der Nanotechnologie wird die bereits im Jahre 1959 am California Institute of Technology vorgetragene, hervorstechende Rede „There’s Plenty of Room at the Bottom“ vom Nobelpreisträger Richard P. Feynman betrachtet. Feynman’s visionäre Vorstellungen über die gezielte Einstellung von Materialeigenschaften durch die Handhabung von Materie auf atomarer Ebene wurde zur damaligen Zeit noch als Science-Fiction abgetan ^[8]. Paradoxerweise kommt diese Wissenschaft schon seit dem entstehen komplexeren Lebens zur routinemäßigen Anwendung. Knochen bestehen zu 70 % aus nanokristallinem Hydroxylapatit, welches eine Länge von 20 – 80 nm aufweist und dabei nur 2 – 5 nm Dick ist, eingebettet in einer Kollagenmatrix ^[9, 10]. Diese sich wie eine weiche Hülle verhaltende Proteinmatrix sorgt dafür, dass auftretende Belastungen gleichmäßig über alle darin beinhaltenden Nanoplättchen verteilt werden. Die leicht versetzte Parallelanordnung als auch das hohe Aspektverhältnis des Hydroxylapatits sorgt für die beachtliche Belastbarkeit (E-Modul von 10 – 20 GPa)^[11]. Doch hat sich auch die Menschheit seit geraumer Zeit den immensen Vorteilen der Nanotechnologie bedient, wenn auch unwissentlich. Bereits im Jahre 300 v. Chr. wurde in griechischen Schriften ein Material erwähnt, welches als morsches Holz beschrieben wurde. Heutzutage ist bekannt, dass dieses morsche Holz in Wirklichkeit Asbest war. So wurden aus diesen Silikatnanofasern damals schon wiederverwendbare Taschentücher hergestellt, die zur Reinigung in offenes Feuer geworfen wurden, wobei das Taschentuch danach unversehrt aus der Flamme wiedererhalten wurde ^[12].

Silbernanopartikel wurden bereits um 400 v. Chr. als antibakteriell wirksamer Stoff verwendet. Damals bediente man sich dem Wissen, dass in Silbertöpfen gelagertes Wasser selbst über einen längeren Zeitraum nicht verdarb ^[13]. Die weißen Anstriche in den Malereien der Ägypter kamen durch die Verwendung von Titandioxidnanopartikel zustande. Sogar zur Herstellung von magischen Amuletten als auch bei den traditionellen Gesichtsbemalungen wurden Fe₂O₃-Nanopartikel verwendet. Dieses Mineral mit dem Namen Hämatit (griechisch für Blut) wird selbst in der heutigen Zeit als rotes Färbemittel in vielen Produkten wie z.B. Lippenstift verwendet ^[14]. Goldnanopartikel bieten ebenfalls ein aktuelles Beispiel: die meisten Medikamente, die bei der Krebsbekämpfung zum Einsatz kommen zeigen z.T. heftige Nebenwirkungen, aufgrund ihrer hohen Zytotoxizität bei jedoch relativ geringer Fokussierung. Demgegenüber besitzen Goldnanopartikel aufgrund ihrer Größe sehr gute Targetingeigenschaften bei simultaner Vermeidung von Nebenwirkungen, da elementares Gold ein äußerst inertes Material ist ^[15].

Ein essentielles Ereignis musste jedoch erst den Weg für den Siegeszug der Nanopartikel und deren Komposite ebnen: die Herstellung synthetischer Materialien, sogenannter Kunststoffe. Diese verdanken ihren Namen der geschichtlichen Entwicklung, da diese ursprünglich als künstliches Ersatzprodukt anstelle von Naturprodukten, wie z.B. Harzen dienten. Diesen Charakter haben Kunststoffe heute völlig verloren. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften sind moderne Kunststoffe hoch entwickelte und unentbehrliche Werkstoffe, welche Naturstoffe ergänzen können, in der Mannigfaltigkeit ihrer Einsatzmöglichkeiten jedoch sogar oft übertreffen ^[16]. Wohingegen bei traditionellen Kompositen Füllstoffe vornehmlich zur Kostenreduktion eingesetzt wurden, zeigen polymere Nanokomposite demgegenüber divergente physikalische und chemische Eigenschaften ^[17]. Bei Materialien auf Nanometerbasis ergibt sich infolge des vergrößerten Aspektverhältnisses eine gesteigerte Anzahl an Oberflächenatomen, welche in direkte Wechselwirkung mit der umgebenden Matrix treten können. Dabei spielt nicht nur die chemische Natur der Partikel eine Rolle, sondern auch deren Struktur. Infolgedessen treten quantenmechanische- und Oberflächengrenzeffekte zutage, die dazu führen, dass die jeweiligen Komposite bereits bei geringen Füllstoffkonzentrationen eklatant unterschiedliche Eigenschaften aufweisen die mit dem mit Basisprodukt in keiner Verbindung mehr stehen ^[18]. Diese Vergegenwärtigung führt zu der Erkenntnis, dass das Auftreten bestimmter Eigenschaften auf nanoskaliger Ebene nicht zwangsläufig aus den Eigenschaften des selben Materials auf makroskopischer Ebene prognostiziert werden kann ^[19]. Sämtliche Materie entwickelt völlig neue Eigenschaften, sofern diese auf nanometrische Größen verkleinert wird. Somit ergibt sich die Möglichkeit, eine Vielzahl neuartiger Verbundwerkstoffe hervorzubringen, welche ein der jeweiligen Anwendung maßgeschneidertes Eigenschaftsprofil aufweisen. Als ubiquitäres Beispiel sei hierbei der Einsatz in der Lebensmittelverpackung genannt: durch das Einbringen nanoskaliger Schichtsilikate entwickeln Kunststoffverpackungen Barriereigenschaften gegenüber Gas- und Flüssigkeitsdiffusionsvorgänge. Die fischschuppenartige Anordnung als auch das enorme Aspektverhältnis der Füllstoffe forciert Gase und Flüssigkeiten um diese herumzuwandern. Diese permanente Wegverlängerung führt zu einer verlangsamten Diffusion, wodurch die eingeschlossenen Lebensmittel eine längere Haltbarkeit aufweisen. Dabei ist die Wegverlängerung eine direkte Funktion des prozentualen Füllstoffanteils ^[20, 21]. Im Allgemeinen bewirken organische Füllstoffe eine Erhöhung der Flexibilität und Bruchresistenz, wohingegen anorganische Nanopartikel thermomechanische und elektrisch isolierende Eigenschaften verbessern. In Verbindung mit einer polymeren Matrix können somit duktile, bruchresistente und vor allem elektrisch isolierende Verbundwerkstoffe erhalten werden ^[22]. Diese Erkenntnis bildet eine fundamentale Basis hinsichtlich der Entwicklung effizienterer als auch neuartiger Hochspannungsisolationssysteme.

2. Stand der Technik

2.1 Polymere

Schon früh konnte das abnorm hohe Molekulargewicht makromolekularer Stoffe festgestellt werden. Bis zum Jahre 1920 nahm man an, dass es sich bei diesen Stoffen um kolloidale Zusammenballungen niedermolekularer Substanzen handelte, deren Agglomeration durch van-der-Waals Wechselwirkungen hervorgerufen wurde. Der kausale Zusammenhang, welcher dazu führte, dass die makromolekulare Chemie erst lange nach den anderen Zweigen der Chemie entstand, entspringt der Tatsache, dass makromolekulare Verbindungen nur schwer kristallisieren. Kristallinität war jedoch das maßgebliche Kriterium für eine reine Substanz. Erst durch die Arbeiten des deutschen Chemikers Hermann Staudinger wurde der Grundstein zur Etablierung der Makromolekularen Chemie gelegt. 1922 gelang es ihm Naturkautschuk zu hydrieren. Nach der bis dato anerkannten Kolloid-Hypothese sollte dieser infolge von π -Wechselwirkungen zwischen den Doppelbindungen zusammengehalten werden. Die Sedimentation niedermolekularer Bestandteile – welche nach der Hydrierung der Doppelbindungen einsetzen sollte – blieb jedoch aus, gleichwohl kolloide Eigenschaften erhalten blieben^[23]. Heutzutage existieren über 3500 Kunststoffarten, gegliedert in 200 Familien, von denen nur 20 Kunststoffarten eine kommerzielle Verwendung finden^[24]. Frappierender Weise übertraf im Jahre 2013 der Kunststoffverbrauch mit 125 Millionen m³ volumenmäßig die Stahlproduktion^[25].

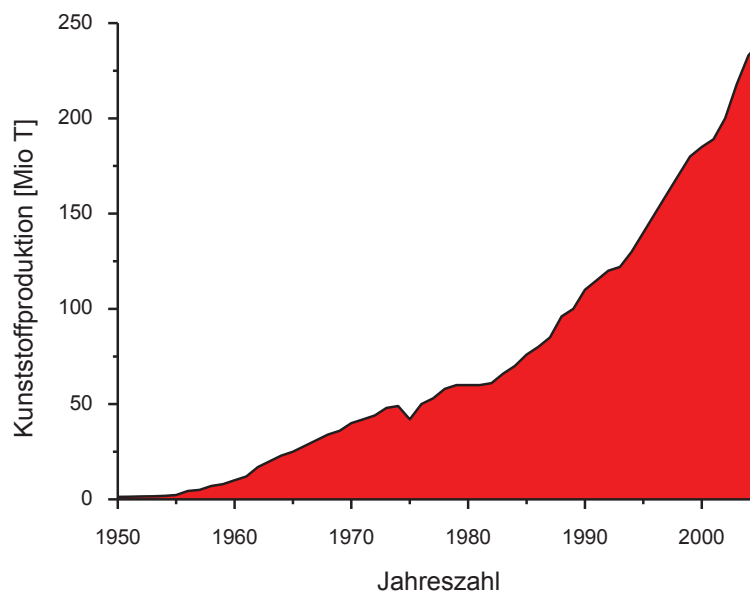


Abbildung 3: Historische Entwicklung der jährlichen Kunststoffproduktion, modifiziert nach [26, 27].

Die industrielle Verarbeitung von polymeren Werkstoffen setzte Mitte des 19. Jahrhunderts ein. Erstes und wichtigstes Anwendungsgebiet war die Elektroindustrie mit ihrem Bedarf an Isolationswerkstoffen^[28].

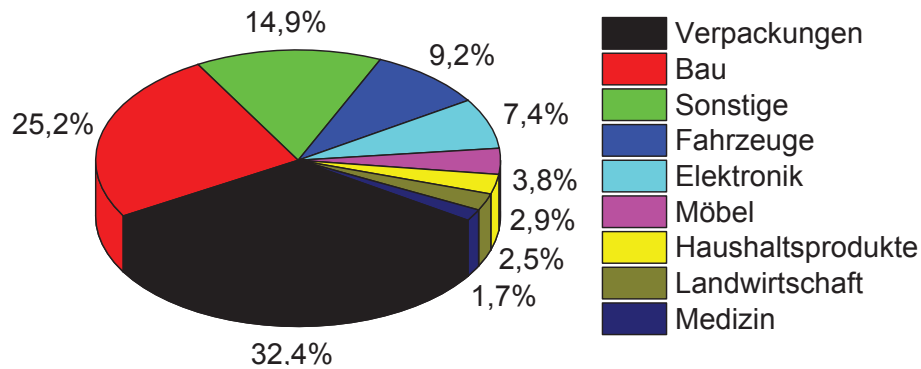


Abbildung 4: Applikationsbereiche von Kunststoffen im Jahre 2010, modifiziert nach [29].

2.1.1 Einteilung

Kunststoffe sind synthetisch-organische Werkstoffe, welche als wesentliche Bestandteile Makromoleküle mit einer Molekularmasse von mehr als $10.000 \text{ g mol}^{-1}$ enthalten ^[30]. Als Grundbausteine dienen Monomere, wobei diese von mindestens bifunktionaler Natur sein sollten. Diese Monomere lassen sich in den kleinsten periodisch vorkommenden Strukturen wiederfinden, welche als Reptitionseinheiten definiert sind ^[23]. Im Falle eines Homopolymers besteht die Molekülkette aus demselben sich aneinanderreihenden Monomer, wohingegen bei einem Copolymer mehrere, unterschiedliche Monomere zur Polymerisation gebracht werden. Im einfachsten Fall eines aus zwei Monomeren bestehenden Copolymers ist die Verteilung der beiden Monomereinheiten rein statistisch. Jedoch existieren auch Copolymere, bei denen die Monomere eine sich regelmäßig abwechselnde Sequenzierung bilden. Große praktische Bedeutung haben die Block- und Pfropf-Copolymere. Bei Block-Copolymeren wechseln längere Kettensegmente des einen Monomers mit solchen eines anderen ab. Im Falle der Pfropf-Copolymere wachsen an einer bereits vorhandenen Makromolekülkette Seitenketten durch Polymerisation eines zusätzlichen Monomers. Je nach chemischer Struktur der verwendeten Monomeren und deren Mischungsverhältnis bzw. der Synthesebedingungen können neuartige Kunststoffe entstehen, deren Eigenschaftsprofile sich in ausgeprägter Weise von denen eines reinen Homopolymers unterscheiden. In diesem Aspekt liegt die Tatsache begründet, dass Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Kunststoffe hauptsächlich durch Kombinationen bereits bekannter Monomere basieren ^[30].

Im Wesentlichen determinieren zwei fundamentale Aspekte sämtliche Eigenschaften eines Polymers: die chemische Struktur der Molekülkette und die Molekulargewichtsverteilung bzw. der Vernetzungsgrad ^[31]. Infolgedessen lassen sich Polymere in drei Obergruppierungen einteilen ^[30]:

- Thermoplaste
- Elastomere
- Duromere

Bei Thermoplasten handelt sich um langkettige unverzweigte Makromoleküle, deren Eigenschaften maßgeblich durch van-der-Waals Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Interaktionen polarer Endgruppen bestimmt werden.

Aufgrund der geringen respektive nicht vorhandenen Quervernetzungen der Makromolekülstränge untereinander können thermoplastische Polymere aufgeschmolzen und in entsprechenden Lösungsmitteln zersetzt werden. Ausschlaggebender Aspekt für die mechanischen Eigenschaften – und somit auch den Applikationsmöglichkeiten – ist die Kenntnis über die Molekulargewichtsverteilung. Aufgrund konkurrierender Kettenwachstumsreaktionen bei der Polymerisation thermoplastischer Kunststoffe ergibt sich im Trivialfall eine breite Molekulargewichtsverteilung, welcher der Maxwell-Verteilung nahe kommt. Eine hohe Dispersität der Verteilung führt zu einem weichen und schmierfähigen Polymer, da die niedermolekularen Anteile als Spacer zwischen den Molekülsträngen fungieren und somit ein Abgleiten der Makromoleküle ermöglichen. Eine einheitliche Verteilung hingegen kann zu einer mechanischen Verknäuelung der Polymerstränge und somit zu einem festeren Kunststoff führen^[32]. Es existieren jedoch auch Thermoplaste mit einem kristallinen Anteil. Im Falle einer einheitlichen Molekulargewichtsverteilung können bei gegebener Symmetrie der Polymerstränge diese sich so anordnen, dass lamellenartige Strukturen und somit Kristallisationskeime entstehen. Es bildet sich hierbei ein Polymer, bei dem sich kristalline und amorphe Bereiche abwechseln. Eine kristallisationsbegünstigende Symmetrie ist jedoch nicht zwingend erforderlich. Bei Präsenz polarer Strukturen können die Wechselwirkungen ebenfalls zur Kristallisation führen^[33]. Die höchste physikalische Umwandlung liegt bei amorphen Thermoplasten unter ihrer Gebrauchstemperatur. Dieser kinetische Prozess, bei dem Mikro-Brownsche Bewegungen möglich werden, wird Glasübergangstemperatur (T_g) genannt. Im Falle eines kristallinen Thermoplasten ist dies jedoch die Schmelztemperatur (T_m), wobei aufgrund der amorphen Bereiche diese Spezies ebenso eine Glasübergangstemperatur besitzen kann^[34].

Elastomere als auch Duromere bestehen aus dreidimensionalen, quervernetzten Polymersträngen, deren Eigenschaften durch Haupt- und Nebenvalenzbindungen determiniert werden. Infolge der Elektronenpaarbindungen sind diese Kunststoffe Isolatoren. Maßgebliche Diskrepanz gegenüber Elastomeren ist die ausgeprägte engmaschige Struktur von Duromeren, wohingegen erstere ein breitmaschiges Netzwerk bilden. Folglich sind Elastomere gummiartige flexible Kunststoffe, welche nach der Polymerisation nicht mehr aufgeschmolzen werden können, jedoch in Lösungsmitteln zu quellen vermögen. Im Falle der Duromere sind die erhaltenden Kunststoffe sowohl spröde als auch hart, weswegen bei diesen Polymeren vermehrt Füllstoffe zum Einsatz kommen. Sie können ebenfalls nicht mehr aufgeschmolzen werden und zeigen nur geringes Quellungsvermögen in entsprechenden Lösungsmitteln^[35]. Durch die Absenz einzelner Makromolekülstränge werden die mechanischen Eigenschaften von Elastomeren und Duromeren nicht durch die Molekulargewichtsverteilung sondern durch den Vernetzungsgrad bestimmt. Ein erhöhter Vernetzungsgrad hat eine Zunahme der Festigkeit und Steifigkeit bei simultaner Erniedrigung der Dehnungsfähigkeit zur Folge^[32]. Eine Glasübergangstemperatur ist bei Elastomeren aufgrund der längeren Kettensegmenten zwischen den einzelnen Vernetzungspunkten gegeben, demgegenüber können Duromere bei entsprechendem Vernetzungsgrad und den daraus resultierenden sehr kurzen Kettensegmenten ein Fehlen der Glasübergangstemperatur aufweisen^[35].

Kunststoffe wie Polyethylen und Polyvinylchlorid sind typische Vertreter der Thermoplaste. Elastomere bieten mit Naturkautschuk das prominenteste Beispiel. Phenol- und Epoxidharze gehören zur Klasse der Duromere^[36].

2.1.2 Zustandsbereiche

Elastizität ist das Bestreben eines Festkörpers, sich unter dem Einfluss einer mechanischen Beanspruchung zu deformieren und nach Wegnahme dieser in die ursprüngliche Form zurückzukehren ^[23]. Aufgrund der divergenten chemischen als auch räumlichen Strukturen der Polymere verhalten sich diese bei mechanischen Beanspruchungen sehr unterschiedlich. Zur Klassifizierung der Elastizität soll folgender, thermodynamischer Ansatz dienen:

Die innere Energie eines Systems entspricht der Summe aus vom System aufgenommener oder abgegebener Wärme Q und am oder vom System geleisteter Arbeit W ^[23].

$$U = Q + W \quad (2.1)$$

$$\delta U = \delta Q + \delta W \quad (2.2)$$

Für reversible Prozesse gilt:

$$\delta Q = T \delta S \quad (2.3)$$

Durch Umstellen der Gleichung 2.2 erhält man daraus:

$$\delta W = \delta U - \delta Q \quad (2.4)$$

Anschließendes Einsetzen der Gleichung (2.3) ergibt:

$$\delta W = \delta U - T \delta S \quad (2.5)$$

$$F = \frac{\delta W}{\delta L} = \frac{\delta U}{\delta L} - \frac{T \delta S}{\delta L} \quad (2.6)$$

Aus Gleichung 2.6 lässt sich schlussfolgern, dass das unter der Einwirkung einer mechanischen Belastung verursachte Deformationsverhalten der Polymere eine Abhängigkeit von der Temperatur aufweist. Zur Klärung dieses Sachverhalts werden zwei differente Temperaturintervalle betrachtet. Die Glasübergangstemperatur - als einflussreichste physikalische Umwandlung - bildet hierbei den Mittelpunkt der Temperaturintervalle. Für den ersten Fall wird das polymere Deformationsverhalten unterhalb der Glasübergangstemperatur betrachtet ($T < T_g$).

Durch das Entfallen des Entropieanteils in Gleichung 2.6 und der damit verbundenen Tatsache, dass in diesem Fall $\delta S = 0$ gilt, vereinfacht sich diese zu:

$$F = \frac{\delta U}{\delta L} \quad (2.7)$$

Die Deformation ist nach Gleichung 2.7 der Kraft proportional, ähnlich dem Hookeschen Gesetz. In diesem Temperaturbereich reagieren Polymere auf mechanische Belastungen mit interatomaren bzw. intermolekularen Abstandsänderungen. Es handelt sich um eine Arbeitsleistung gegen inner- oder zwischenmolekulare Potentialkräfte, wobei chemische Bindungen gestreckt, gedreht oder gebogen werden. Die dabei zu leistende mechanische Arbeit wird in Form von potentieller Energie im Netzwerk gespeichert. Dies hat eine Zunahme der inneren Energie zur Folge. Bei Entlastung kehren die Moleküle in ihre energetisch günstigere Ausgangslage zurück. Dieser Umstand wird als Energieelastizität bezeichnet. Aufgrund seiner strukturellen Ursachen bleibt energieelastisches Verhalten auf kleine Deformationsbereiche beschränkt ^[37, 38].

Nach Überschreiten der charakteristischen Glasübergangstemperatur kommt aufgrund thermisch gespaltenen intermolekularen Bindungen ein weiterer Verformungszustand hinzu. Dieser Umstand fundiert die Tatsache, dass in diesem Fall $\delta U = 0$ angenommen werden kann. Gleichung 2.6 vereinfacht sich somit zu:

$$F = -T \frac{\delta S}{\delta L} \quad (2.8)$$

Für den zweiten Fall gilt nun ($T > T_g$). In diesem Bereich, in dem Mikro-Brownsche Bewegungen vorherrschen, ist der Einfluss von Dispersionswechselwirkungen bei elastischen Deformationen vernachlässigbar. Wird ein Polymer einer mechanischen Beanspruchung ausgesetzt, so richten sich dessen Makromoleküle im Spannungsfeld aus. Dies geht jedoch mit einer Abnahme der Entropie des Gesamtsystems einher, was nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik einen energetisch ungünstigeren Zustand markiert. Wird reversibles Abgleiten der Polymerstränge durch ein erhöhtes Maß an Quervernetzungen – was besonders bei Elastomeren und Duromeren der Fall ist – unterbunden, strebt das System nach Entlastung einer Entropiemaximierung entgegen, was der ursprünglichen, statistisch geknäulten Ausgangslage der Makromoleküle entspricht. Dieses Verhalten wird Entropieelastizität genannt. Da Gleichung 2.8 mit der Temperatur T gewichtet ist, nimmt auch der Einfluss der Entropieelastizität bei steigender Temperatur stetig zu. Jedoch hat auch das Ausmaß an Quervernetzungen einen Einfluss auf die Entropieelastizität. So wird bei einem höchst vernetzten Polymer, wie im Falle der Duromere, der Einfluss der Entropieelastizität mit steigender Quervernetzung geringer ^[39-41].

2.2 Epoxidharze

Bereits gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurden erstmals Epoxidharze synthetisch hergestellt. Das erste Patent – datiert auf das Jahr 1934 – beschreibt ein Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Polymere basierend auf Epoxid-Amin-Systemen unter Verwendung von Bisphenol-A und Epichlorhydrin ^[42]. Der erste Versuch eines kommerziellen Epoxidharzprodukts geht auf die Arbeiten des Schweizer Dr. Pierre Castan zurück. So sollte bereits 1936 ein künstliches Material bestehend aus Bisphenol-A-Diglycidylether (BADGE) und einer Di-Carbonsäure als Zahnersatz zum Einsatz kommen ^[43]. Mit einem Anteil von 80 – 90 % sind Epoxidharze basierend auf Bisphenol-A und Epichlorhydrin die bei weitem industriell essentiellsten Vertreter. Dabei werden die enormen Produktionsmengen durch folgende Aspekte akkreditiert ^[44-46]:

- hohe Bruchresistenz
- geringer Härtingsschwund
- hervorragende Hafteigenschaften
- elektrisch isolierende Eigenschaften
- Chemikalien- und Korrosionsresistenz

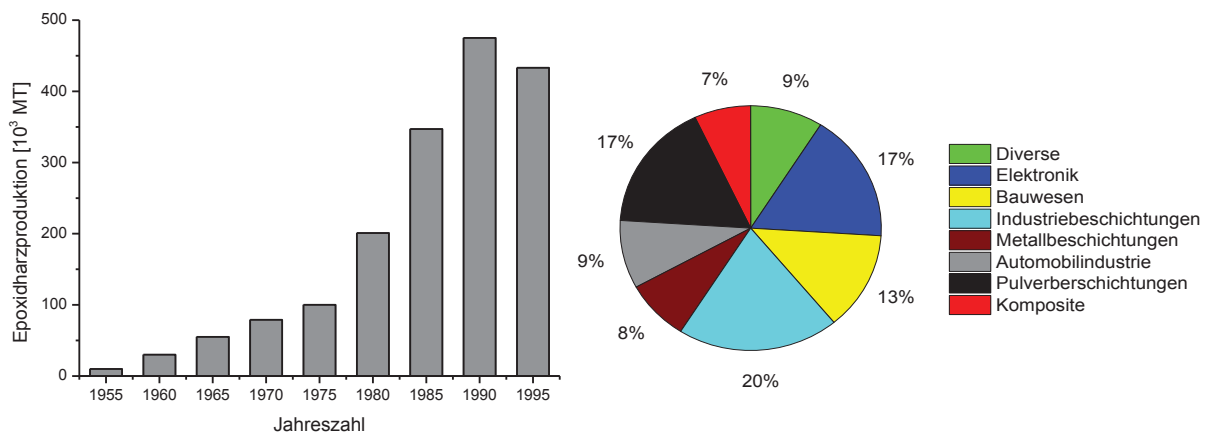


Abbildung 5: a) Jährliche Epoxidharzproduktion der U.S.A. b) Applikationsgebiete von Epoxidharzen aus dem Jahre 2001, modifiziert nach [47].

Erst durch den Einsatz entsprechender Epoxidharze konnten viele der heutigen Applikationen überhaupt realisiert werden. Aufgrund ihres fundamentalen Charakters bei den jeweiligen Anwendungen zählen Epoxidharze zu den wichtigsten polymeren Werkstoffen. Die aus Abbildung 5 ersichtliche jährliche Epoxidharzproduktion der U.S.A. und die dargestellten Einsatzgebiete unterstreichen dabei die Relevanz der Epoxidharze.

2.2.1 Darstellung und Reaktivität

Aufgrund ihrer einfachen Herstellung und der kostengünstigen Ausgangsmonomere nehmen Bisphenole (vor allem Bisphenol-A und Bisphenol-F) einen besonderen Stellenwert ein. Die technische Gewinnung von Bisphenol-A erfolgt durch eine Kondensationsreaktion von Aceton und Phenol im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 unter Einwirkung starker Mineralsäuren ^[48].

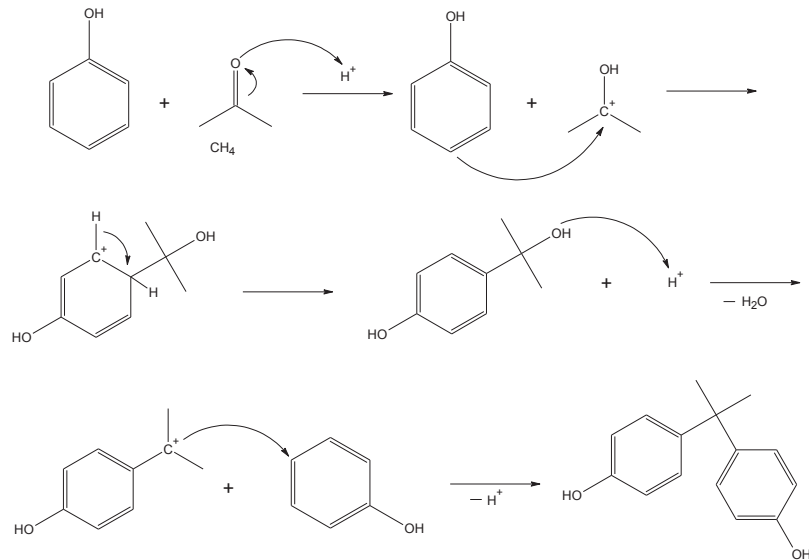


Abbildung 6: Darstellung von Bisphenol-A.

Typisches Charakteristikum der Epoxidharze ist die Präsenz mindestens einer Epoxidfunktionalität pro Monomer. Die dazu notwendige Oxiraneinheit kann dabei über verschiedene Synthesewege hergestellt werden. Eine Möglichkeit bedient sich dem Einsatz organischer Persäuren und Olefinen. Dabei steigt die Reaktivität des Olefins an, je höher dessen Basizität ist (z.B. durch Alkylgruppen substituierte Ethylenderivate). Die [1 + 2]-Cycloaddition erfolgt über einen fünfgliedrigen Übergangszustand (X), bei dem sich der elektrophile Sauerstoff der Persäure (2) an die olefinische Doppelbindung (1) addiert, während simultan das Proton eine Bindung mit dem Carbonylsauerstoff der Persäure eingeht und folglich diese zur Carbonsäure (5) reduziert wird. Die resultierenden Epoxide (4) sind jedoch nur fassbar, wenn in einem indifferenten Lösungsmittel wie z.B. Ether oder Chloroform gearbeitet wird ^[49, 50].

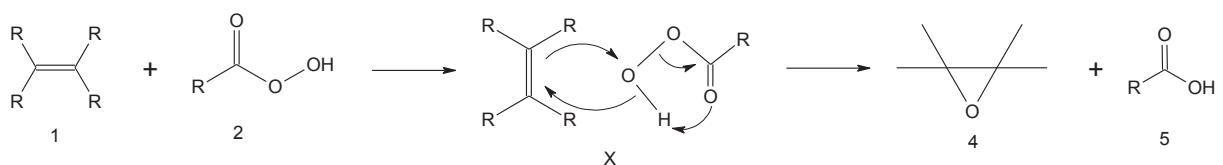


Abbildung 7: Olefinische Epoxidierung durch den Einsatz von Persäuren.

Von technisch größerer Bedeutung zur Synthese von Epichlorhydrin sind Reaktionen ausgehend von Propen (6) in wässrig-basischen Medium. Im ersten Schritt entsteht durch photoinduzierte radikalische Substitution Allylchlorid (7) und hypochlorige Säure. Durch Addition der hypochlorigen Säure an die π -Doppelbindung entsteht als Zwischenprodukt Dichlorhydrin (8).

Erhöhte Reaktionstemperaturen und die Zugabe von Natronlauge bewirken die Deprotonierung der Hydroxylgruppe. Die hohe Basizität des entstandenen Alkoholats führt zu einem intramolekularen Ringschluss mittels bimolekularer nukleophiler Substitution und folglich zum Epichlorhydrin (9) ^[51].

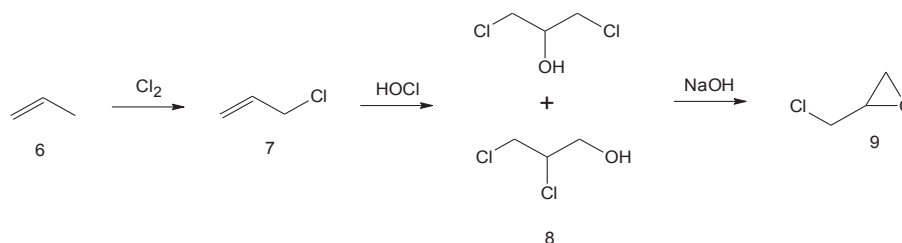


Abbildung 8: Technische Synthese von Epichlorhydrin.

Die beträchtliche Reaktivität des Oxirans ist auf die Ringspannung zurückzuführen ^[52]. Zudem ist die Bindungslänge der Kohlenstoffatome mit 1,7 Å gegenüber den 2,2 Å einer linearen Kohlenstoffkette deutlich verkleinert. Der Elektronenmangel an den Kohlenstoffatomen begünstigt nukleophile Ringöffnungen. Des Weiteren ist das Sauerstoffatom aufgrund der hohen Elektronendichte in der Lage als nukleophiles Reagenz in Interaktion zu treten ^[53].

Die Darstellung von BADGE erfolgt durch Reaktion von Bisphenol-A und Epichlorhydrin unter Verwendung basischer Katalysatoren wie Natriumhydroxid. Im ersten Schritt erfolgt Deprotonierung der Hydroxylgruppe des Bisphenol-A (10) durch Natriumhydroxid wodurch das entsprechende Natriumsalz (11) und Wasser gebildet wird. Durch das nukleophile Alkoholat (11) kommt es zur Ringöffnung (12) des Epichlorhydrins wobei unter darauffolgender Hydrolyse der basische Katalysator regeneriert wird (13). Unter abschließender Dehydrochlorierung - durch Zugabe stöchiometrischer Mengen an Natriumhydroxid - kommt es zur Bildung des Epoxidharzmonomers (14), welches vom entstandenen Natriumchlorid mittels Extraktion gereinigt werden muss.

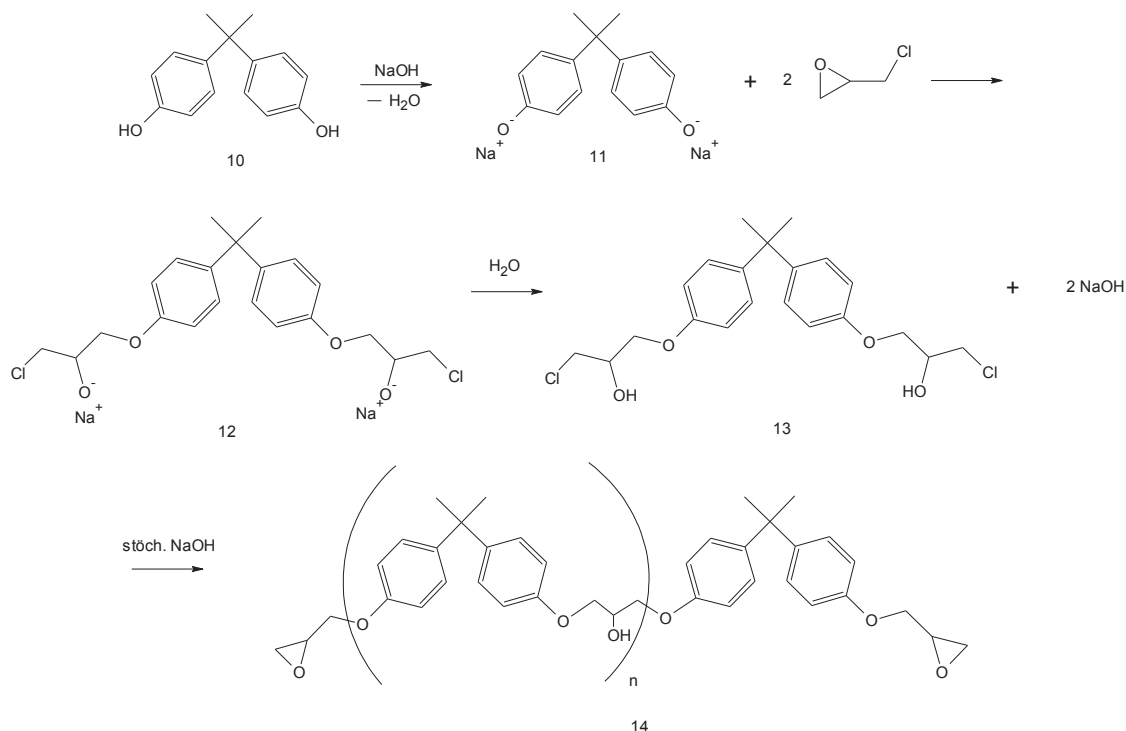


Abbildung 9: Reaktion von Bisphenol-A mit Epichlorhydrin.

Hochreines BADGE – mit einer Repetitionseinheit von 0 – ist kristallin, besitzt einen Schmelzpunkt von 153 °C, eine dynamische Viskosität von 11 - 16 Pa s bei 25 °C und ein Molekulargewicht von 340 g mol⁻¹. Sowohl die Struktur als auch das Molekulargewicht des BADGE weisen eklatante Abhängigkeiten von den angewandten Reaktionsbedingungen auf. So kann es bei entsprechend hohen Reaktionstemperaturen zu einer hydrolytischen Spaltung des Oxiranrings und folglich zu einer erhöhten Quantität von im Monomer vorkommender Hydroxylgruppen kommen^[54]. Ebenso können wässrige Verunreinigungen in ungewünschten Nebenreaktionen mit Epichlorhydrin zu Glykol reagieren. Infolgedessen weisen selbst reine BADGE-Monomere nur 1,8 – 1,9 Epoxidgruppen pro Monomereinheit auf^[51]. Nachfolgend soll Tabelle 1 einen Überblick über den Einfluss der stöchiometrischen Verhältnisse von Bisphenol-A und Epichlorhydrin auf das Reaktionsprodukt geben.

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von BADGE in Abhängigkeit des stöchiometrischen Verhältnisses von Bisphenol-A und Epichlorhydrin [48, 54, 55].

Stöchl. Verhältnis	Repetitionseinheit	Molekulargewicht	Schmelzpunkt	Epoxidgruppen
Epichl. – BPA.		[g mol ⁻¹]	[°C]	Pro Monomer
5 – 1	0	340	153	1,8 – 1,9
2 – 1	1 - 2	500 - 800	30 - 60	1,5 – 1,8
1 – 1	3 - 8	> 1000	112 – 130	1,2 – 1,5
1 – 2	> 9	> 4000	> 155	1,2

Aufgrund stöchiometrischer Überlegungen müsste sich bei einem Verhältnis Epichlorhydrin – Bisphenol-A von 2:1 fast ausschließlich das gewünschte BADGE bilden. Tatsächlich beträgt bei diesem Verhältnis die Ausbeute an BADGE kaum mehr als 10 %. Um Oligomerenbildung durch die weitere Reaktion des in der ersten Stufe gebildeten BADGE mit Bisphenol-A zu verhindern, werden in der Technik deswegen die zwei- bis dreifachen Überschüsse an Epichlorhydrin verwendet^[48]. Während die Anzahl der Epoxidgruppen in den Monomeren nahezu konstant bleibt, ist bei den Oligomeren ein signifikanter Anstieg der Hydroxylgruppen zu verzeichnen^[55].

Die Synthese des bereits erwähnten Bisphenol-F erfolgt analog derer des Bisphenol-A unter Verwendung von Formaldehyd anstelle des Acetons. Bisphenol-F unterscheidet sich gegenüber dem beschriebenen Bisphenol-A lediglich bezüglich der Substitution der zwei zentralen Methylgruppen durch zwei Wasserstoffatome. Infolge der aus der Substitution resultierenden verminderten sterischen Hinderung zeichnet sich Bisphenol-F durch eine geringere Viskosität aus, da die Monomere eine höhere Kettenbeweglichkeit gegenüber dem Bisphenol-A aufweisen^[56]. Aus diesem Grund findet in der folgenden Arbeit vornehmlich Bisphenol-F Verwendung.

2.2.2 Härtung

Duroplastische Polymere basierend auf Epoxidharzen lassen sich durch Polyaddition mit entsprechenden Co-Monomeren, sogenannten *Härtern*, generieren. Diese Stufenwachstums-polymerisation erfolgt ohne Abspaltung niedermolekularer Substanzen. Die durch die Epoxidringöffnung neu entstehenden Ester- als auch Etherbindungen weisen gegenüber dem ursprünglichen Oxiranring längere Atomabstände auf. Eine sich daraus ergebende Konsequenz ist der geringe Härtungsschwund der vernetzten Epoxidharzsysteme, welcher typischerweise zwischen 1 - 8 Vol.-% liegt ^[47, 57]. Aufgrund der signifikanten Polarität der Bindungen manifestieren Epoxidharze eine immense Ausprägung der Adhäsionseigenschaften auf einer Vielzahl von Substraten, welche mit keinen der bisherig bekannten Polymeren in Relation gesetzt werden kann. Ebenso setzten thermisch bedingte Degradationsvorgänge der Polymermatrix erst bei relativ hohen Temperaturen von ca. 300 °C ein. Mit einer spezifischen Wärmeleitfähigkeit von 0,1 – 0,2 W m⁻¹ K⁻¹ und einem elektrischen Widerstand von 1012 – 1015 Ω cm⁻¹ gehören diese Polymere zu den sowohl thermisch- als auch elektrisch isolierenden Werkstoffen. Die elektrische Durchschlagsfestigkeit von 420 V mm⁻¹ bis über 1300 V mm⁻¹ konsolidiert den Einsatz der Epoxidharze im Bereich der Hochspannungsisolierungen strominduzierender Komponenten. Mit einer Dielektrizitätskonstante von 2,8 – 4,8 lässt sich hierbei schon ein Hinweis auf einen markanten Nachteil sichtbar machen. Durch die prägnante Polarität der funktionellen Gruppen in den Makromolekülen eines Epoxidharzsystems neigt dieses zu einer erhöhten Feuchtaufnahme, welche wiederum die lukrativen Eigenschaftsprofile negativ beeinflussen kann ^[57, 58].

Da bei der Vernetzung der Härter durch kovalente Bindungen irreversibel in die Struktur des Makromoleküls integriert wird, üben die Auswahl des Härters als auch der Härtungsvorgang an sich einen prägnanten Einfluss auf die Eigenschaften gehärteter Epoxidharze aus. Somit ergibt sich die Möglichkeit durch Variation des Co-Reaktanden die chemische Struktur und die Vernetzungsdichte, sowie - daraus resultierend - das Applikationsgebiet des Formstoffs zu bestimmen. Die Funktionalitäten des Härters beeinflussen durch die Ausbildung von nicht kovalenten Bindungen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder den Einbau von aromatischen respektive cycloaliphatischen Ringsystemen die mechanischen Eigenschaften, wohingegen die Chemikalienbeständigkeit von der Vernetzungsdichte abhängig ist. Um ein vollständig ausgehärtetes Epoxidharzsystem zu generieren ist es vonnöten, dass durch die Polymerisation von Harz und Härter ein ausgeprägtes dreidimensionales Netzwerk generiert wird. Da die Anzahl an Quervernetzungen die thermischen- als auch mechanischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen, ist eine Bifunktionalität der Edukte ein obligatorisches Mindestkriterium, da in diesem Falle fast ausschließlich lineare Makromoleküle entstehen. Mit einer freigesetzten Energie von 91 – 109 kJ mol⁻¹ pro geöffneten Epoxidgruppe ist die Vernetzung von Epoxidharzen eine Polymerisation mit moderater Exothermie. Auf molekularer Ebene beinhaltet die Polymerisation die Reaktion von Oxiran- und Hydroxylgruppen mit den Funktionalitäten des eingesetzten Härters. Im Gegensatz zu niedermolekularen Epoxidmonomeren welche vornehmlich durch die Reaktion ihrer Epoxidringe vernetzten und folglich eine dichtere Quervernetzung aufweisen, sind bei den höheren Oligomeren Oxiranfunktionalitäten vermehrt durch Hydroxylgruppen substituiert. Bis zum vollständigen Verbrauch der limitierenden funktionellen Gruppen ist ein Anstieg der Vernetzungsdichte zu verzeichnen, wobei die Härtungstemperatur einen enormen Einfluss auf diese ausübt.

Bis zum Erreichen des *Gelierungspunkts*, welcher die Ausbildung eines äußerst quervernetzten, beinahe infiniten Makromoleküls markiert, kann die Härtung als kinetisch kontrolliert betrachtet werden. Ab dem Zeitpunkt an dem die Gelierung der Reaktionsmasse eintritt, ist ein fließender Übergang von einem flüssigen in einen festen Aggregatzustand zu verzeichnen. Demnach ist die Mobilität der Atome und Moleküle stark eingeschränkt und die weiteren Vernetzungsreaktionen beruhen auf diffusions-kontrollierten Prozessen. Durch diesen als *Verglasung* bezeichneten Vorgang, welcher eintritt, wenn die Glasübergangstemperatur der Reaktionsmasse die Härtungstemperatur erreicht, kann die Polymerisation fast vollständig zum Erliegen kommen. Um dies zu unterbinden, werden Epoxidharzsysteme einer *Nachhärtung* unterzogen. Im ersten Schritt erfolgt dabei die Reaktion unter isothermen Bedingungen, wohingegen nach Einsetzen der Gelierung eine Erhöhung der Härtungstemperatur über die Glasübergangstemperatur erfolgt, um eine suffiziente Mobilität und folglich eine maximale Aushärtung der Komponenten zu ermöglichen. Je höher die Quervernetzung desto höher ist auch die Glasübergangstemperatur. Bis zum Einsetzen der Gelierung werden moderate Temperaturen angewandt, da sonst ein erhöhter Härtungsschwind zu verzeichnen ist und folglich - im Falle von zu früh angewandten erhöhten Temperaturen - Quervernetzungen gegenüber Stufenwachstumsreaktionen überhand nehmen, welche die Molekülstränge räumlich enger aneinander binden und demnach die Adhäsion des Epoxidharzes auf gegebenen Substraten mindern. Aufgrund pyrolytischer Abbauprozesse bei zu hohen Reaktionstemperaturen sind auch hier gewisse Grenzen gesetzt ^[47, 48, 51, 54, 55, 57, 59-63].

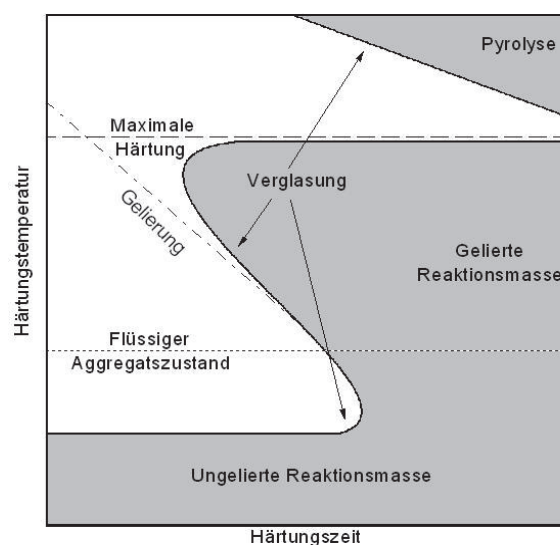


Abbildung 10: Qualitativer Zusammenhang zwischen Härtungstemperatur und -zeit, modifiziert nach [59].

Epoxidharze basierend auf Bisphenol-A und Bisphenol-F werden heutzutage vornehmlich mit Säureanhydriden und Aminen gehärtet. Eine Besonderheit beider Harzmonomere besteht in der Variationsmöglichkeit ihrer Funktionalitäten. So verhalten sich Bisphenole bei der Reaktion mit Härtern bifunktionell, bei der Homopolymerisation hingegen tetrafunktionell. Um die strukturelle Zusammensetzung von Epoxidharzsystem einstellen zu können ist es notwendig die Reaktionskomponenten in stöchiometrisch sinnvollen Mengen reagieren zu lassen. Das *Epoxidäquivalentgewicht* ermöglicht die stöchiometrische Berechnung auf Basis bekannter Funktionalitätsquantitäten. So bezeichnet das Epoxidäquivalentgewicht die Menge an Harz in Gramm, welche exakt eine Epoxidfunktionalität beinhaltet. Im Beispiel des Bisphenol-A, welches mit einer Molekularmasse von 340 g mol^{-1} zwei Epoxidgruppen enthält, ist dieses folglich 170 g eq^{-1} .

Verallgemeinert lässt sich sagen, dass Amine bereits bei Raumtemperatur mit Epoxidharzen reagieren und gute Chemikalienresistenzen aufweisen, jedoch gegenüber Säuren weniger beständig sind und aufgrund der polaren Bindungen zu vermehrter Wassereinlagerung neigen. Die Reaktivität der Amine nimmt dabei in der Reihe aliphatisch > cycloaliphatisch > aromatisch ab. Im Kontrast zu primären und sekundären Aminen, welche in stöchiometrischen Verhältnissen mit den Epoxidharzen reagieren, werden tertiäre Amine in unterstöchiometrischer Menge zugegeben, da diese als Lewis-Basen einen katalytischen Einfluss auf die Härtung haben und die Homopolymerisation der Epoxidmonomere begünstigen. Bei überstöchiometrischen Mengen fungieren unreaktierte Amine als polare Verunreinigungen, welche die Vernetzungsdichte herabsetzen.

Anhydridisch gehärtete Systeme benötigen infolge der geringeren Reaktivität erhöhte Reaktionstemperaturen um vollständig vernetzte Harze zu generieren. Die dabei entstehenden Esterbindungen sind thermisch resistent und weisen nur gegenüber Alkalien verminderte Beständigkeiten auf. Um adäquate Härtungszeiten zu erzielen werden ebenfalls Lewis-Säuren respektive Lewis-Basen eingesetzt. Demnach erfolgt die Beimengung von anhydridischen Härtern ebenso in unterstöchiometrischen Verhältnissen von ca. 1 – 0,8 (Epoxid-Anhydrid) ^[47, 52, 55, 60].

2.2.2.1 Aminische Härtung

Die zur Härtung verwendeten Amine können primär, sekundär oder auch tertiär sein. Folglich besitzen diese zwei, eines oder sogar gar kein Wasserstoffatom. Primäre Amine (15) reagieren bereits bei Raumtemperatur durch Ringöffnung der Oxirangruppe (16) unter Ausbildung eines sekundären Amins (17). Jedes primäre Amin besitzt zwei reaktionsfähige Wasserstoffatome welche – theoretisch gesehen – mit jeweils einer Epoxidgruppe reagieren können. Nachdem der stöchiometrische Anteil der primären Amine aufgebraucht wurde, wird die Reaktion durch die sekundären Amine (18) weitergeführt. Am Ende steht ein tertiäres Amin (19), welches die Homopolymerisation der Epoxidmonomere als auch die Reaktion dieser mit Hydroxylgruppen katalysiert ^[59]. Mit tertiären bzw. aromatischen Aminen gehärtete Systeme weisen eine erhöhte Temperaturstabilität auf. Jedoch benötigen diese zur Härtung ebenso Temperaturen von 130 - 200 °C, wobei es bei diesen Temperaturen vermehrt zu Etherbindungen durch anionische Polymerisation kommen kann ^[47, 55]. Die Reaktivität dieser Amine hängt vor allem davon ab, ob diese sterisch anspruchsvolle Substituenten besitzen, welche die Reaktion erschweren können ^[47, 48].

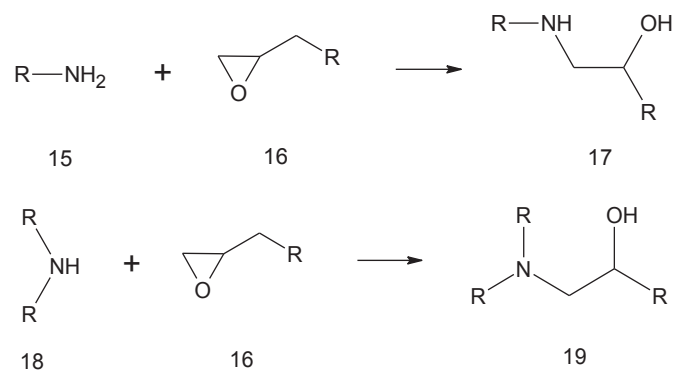


Abbildung 11: Reaktionen primärer und sekundärer Aminhärter mit Epoxiden.

2.2.2.2 Anhydridische Härtung

Da freie Säuren eine geringere Löslichkeit in flüssigen Epoxidharzmonomeren aufweisen und zudem im ausgehärteten Werkstoff durch Carboxylgruppen die Feuchtigkeitsaufnahme begünstigen, werden vor allem aromatische Säureanhydride wie das Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPA) zur Härtung eingesetzt. Die Öffnung des Anhydridrings stellt eine für die Reaktion notwendige Prämisse dar, weswegen die unkatalysierte Härtung von Epoxidharzen sehr träge vonstatten geht. In einem unkatalysierten System reagieren Anhydride (20) mit vorhandenen Hydroxylgruppen (21) unter Ausbildung eines Monoesters und einer freien Säure (22). Die Carboxylgruppe (23) bildet mit dem Oxiranring (24) des Epoxidharzes einen weiteren Ester (25) während die generierte Hydroxylgruppe in der Lage ist mit einer weiteren Epoxidgruppe zu reagieren und somit die Quervernetzung einzuleiten. Anhydrid- und Hydroxylgruppengehalt nehmen sofort nach dem Härtungsbeginn rapide unter simultaner Monoesterbildung ab, während der Verbrauch der Epoxidgruppen und die Ausbildung der Diestergruppen wesentlich langsamer erfolgen und erst gegen Ende der Vernetzung überwiegen^[55]. Die unkatalysierte Härtung benötigt Temperaturen von bis zu 200 °C und es bilden sich Ester- und Etherbindungen im nahezu gleichen Verhältnis aus^[48, 57].

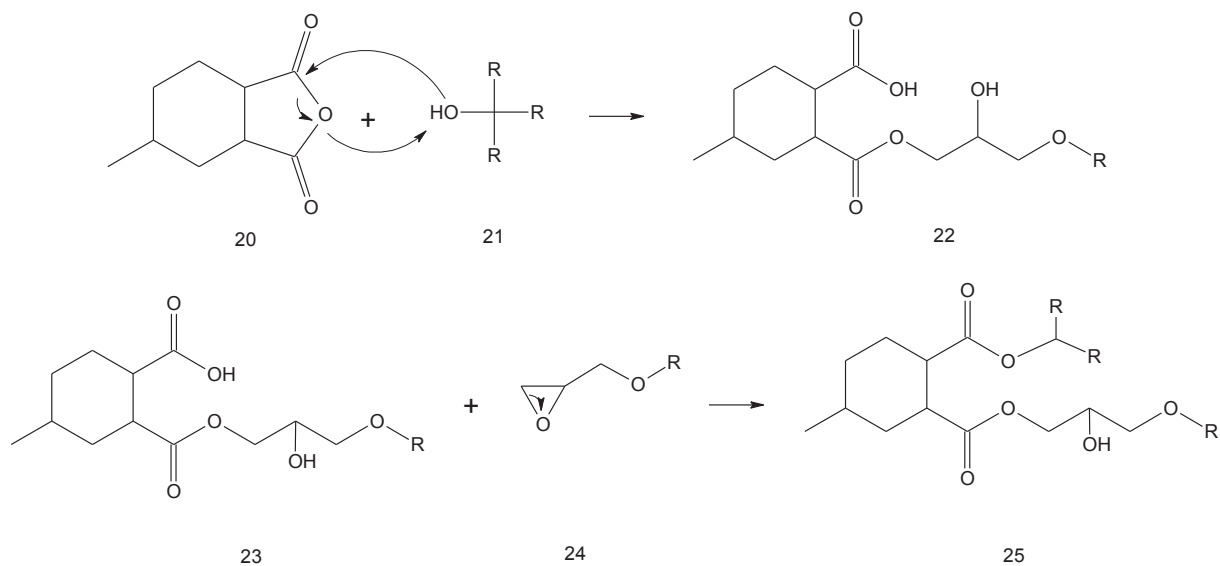


Abbildung 12: Unkatalysierte anhydridische Epoxidhärtung.

Zur Beschleunigung der säureanhydridischen Härtung kommen bevorzugt basische Katalysatoren wie Dimethylbenzylamin (DMBA) zum Einsatz^[47]. Diese katalysierte Härtung erfolgt durch eine Stufenwachstumsreaktion welche in zwei Schritte gegliedert ist. Durch das tertiäre Amin (27) kommt es im ersten Schritt zur anionischen Öffnung des Anhydridrings (26) unter Ausbildung eines Ammoniumsalzes (28). Im zweiten Schritt wird durch die Reaktion mit dem Epoxidring (29) ein Alkoxyester generiert (30), welcher in der Lage ist in simultaner Weise mit einem weiteren Anhydrid (31) zu reagieren, infolgedessen ein stark quervernetztes Makromolekül entsteht (31)^[59]. Im Falle der katalytischen Härtung überwiegt die Bildung von Esterbindungen, wobei sowohl diese als auch die Ausbildung von Etherbindungen eine Temperaturabhängigkeit aufweisen. So begünstigen hohe Temperaturen die Entstehung von Ester-, niedrigere Temperaturen die Ausbildung von Etherbindungen^[63].

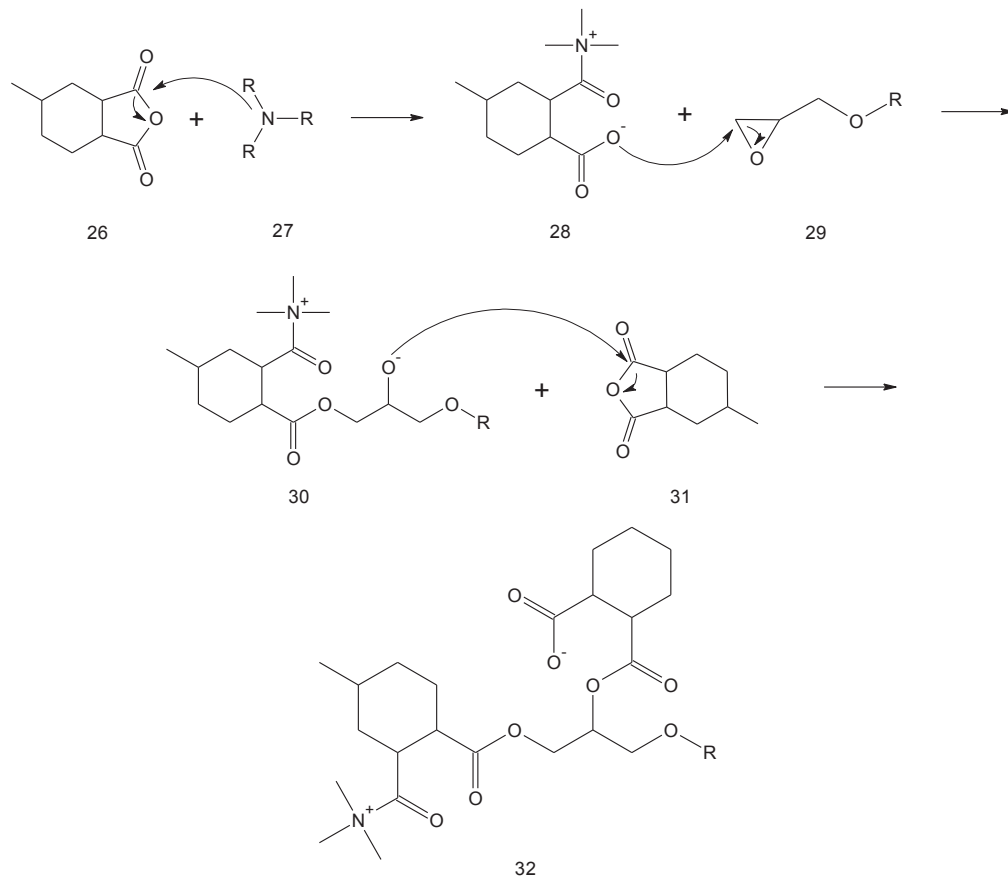


Abbildung 13: Katalysierte anhydridische Epoxidhärtung.

2.2.2.3 Katalytisch wirksame Stoffe

Katalytische Härtungen zeichnen sich vor allem durch das erhöhte Ausmaß an Homopolymerisation der Epoxidharzmonomere aus. Obwohl Lewis-Säuren kationische bzw. Lewis-Basen anionische Polymerisation propagieren bleibt das Ergebnis der Reaktion das gleiche: Etherbindungen ^[59]. Ein wesentlicher Nachteil der Härtung unter Zuhilfenahme von Katalysatoren ist, dass diese irreversibel in das Makromolekül eingebaut werden und somit als ionische Verunreinigungen bestimmte Eigenschaftsprofile des generierten Epoxidharzes herabsetzen können. Des Weiteren ist es sinnvoller Substanzen als *Beschleuniger* zu bezeichnen, da diese im Zuge der Reaktion verbraucht werden. Lewis-Säuren sind hauptsächlich Beschleuniger auf Basis von Bor-Trihalogeniden, welche aufgrund des unbesetzten äußeren Orbitals einen Elektronenmangel aufweisen und bevorzugt mit nukleophilen Reagenzien interagieren. Die technisch weitaus bedeutsameren Lewis-Basen beherbergen im äußeren Orbital ein freies Elektronenpaar und reagieren demnach mit elektrophilen Edukten. Der Mechanismus der Homopolymerisation anhand von typischen Lewis-Basen wie tertiären Aminen erfolgt dabei durch Reaktion mit dem elektronenarmen Kohlenstoffatom der Epoxidgruppe unter Ausbildung eines Zwitterions, welches seinerseits in der Lage ist mit weiteren Oxiranringen durch anionische Polymerisation zu reagieren ^[47]. Die Reaktivität der Beschleuniger wird nicht nur durch ihre elektrophilen bzw. nukleophilen Eigenschaften determiniert. So sind sterisch anspruchsvollere Beschleuniger unreaktiver als ihre kleineren Analoge. Um bei üblichen Härtungstemperaturen von 100 – 150 °C eine ausreichend beschleunigte Polymerisation zu gewährleisten sind Beschleunigeranteile von ca. 1,5 Gew.-% durchaus üblich, wohingegen bei niedrigeren Temperaturen Anteile von bis zu 15 Gew.-% vonnöten sind ^[54, 58].

2.3 Nanotechnologie

Viele der messbaren Eigenschaften von Materie sind von der Dimension des betrachteten Systems abhängig. Bei der Exploration auf makroskopischer Ebene mit Größenordnungen zwischen einigen Millimetern bis Kilometern bedient man sich zur Beschreibung mechanischer-, elektrischer- oder optischer Eigenschaften fast ausschließlich der traditionellen Physik. Aufgrund der phänomenologischen Betrachtung kommt es hierbei zu einer Pauschalisierung mikroskopischer Phänomene. Konventionelle physikalische Parameter wie die Dichte sind daher eher als gemittelte Parameter aufzufassen. Durch die Erfindung hochauflösender, bildgebender Analysemethoden in Form von Rastertunnel- und Atomkraftmikroskopie und der damit einhergehenden Möglichkeit der Visualisierung atomarer Strukturen konnte sich ein innovatives Verständnis mikroskopischer Eigenschaften etablieren, auf dessen Basis eine neue wissenschaftliche Disziplin hervorging: die Nanotechnologie^[64]. Das Wort *Nano* hat dabei seinen Ursprung im Griechischen und bedeutet *Zwerg*^[65]. Die ubiquitäre Definition der Nanotechnologie beinhaltet die gezielte Beeinflussung, Herstellung oder Abbildung von Strukturen im Bereich atomarer oder molekularer Dimensionen^[66]. Die *National Nanotechnology Initiative* (NNI) liefert dabei folgende definitorische Prämissen^[67]:

- Technologische Entwicklung und Forschung auf atomarer, molekularer oder makromolekularer Ebene mit Abmessungen zwischen 1 – 100 nm^a.
- Design und Anwendung von Instrumenten und Systemen mit neuartigen Eigenschaften, basierend auf nanostrukturierten Materialien.
- Das Vermögen der Betrachtung, Kontrolle und Manipulierung von Materie auf atomarer Ebene.

Dabei umfasst die Nanotechnologie alle materiellen Eigenschaften auf nanoskaliger Ebene, sei es chemisch, physikalisch oder quantenmechanisch^[69]. Daraus ergibt sich eine große Besonderheit der Nanotechnologie, da sie ein fachübergreifendes Zusammenspiel vieler, eigentlich spezialisierter Fachgebiete der Naturwissenschaften darstellt. Die Wissenschaft ist hier an einem Punkt angelangt, an dem sich Grenzen der verschiedenen Disziplinen marginalisieren. Bei der Nanotechnologie handelt es sich infolgedessen um eine konvergente, interdisziplinäre Wissenschaft^[66]. Noch sind viele Eigenschaften der Nanomaterialien eher vermutet als fundiert. Forschungsbedarf und Potenzial der Nanotechnologie spiegeln sich im weltweiten Zusammenschluss von Forschungseinrichtungen zu speziellen Nanotechnologiezentren, der Gründung neuer Studiengänge und der Bereitstellung staatlicher Forschungsmittel wieder, welche im Jahre 2002 in den Industrieländern ca. 2,2 Milliarden US-Dollar betrugen^[70]. Paradoxerweise haben laut einer Umfrage aus dem Jahre 2007 rund 23 % der deutschen Bevölkerung keine konkrete Vorstellung unter dem Begriff der Nanotechnologie^[71]. Abbildung 14 soll zur Veranschaulichung der Größenverhältnisse ausgehend von der makroskopischen bis hin zur mikroskopischen Welt dienen.

^a Als Größenvergleich dient hierzu folgende Überlegung: wäre ein Meterstab so groß wie die Entfernung zwischen Los Angeles – New York, so würde bei dieser Skala ein Marienkäfer die Dimension eines Nanometers vertreten⁶⁸.

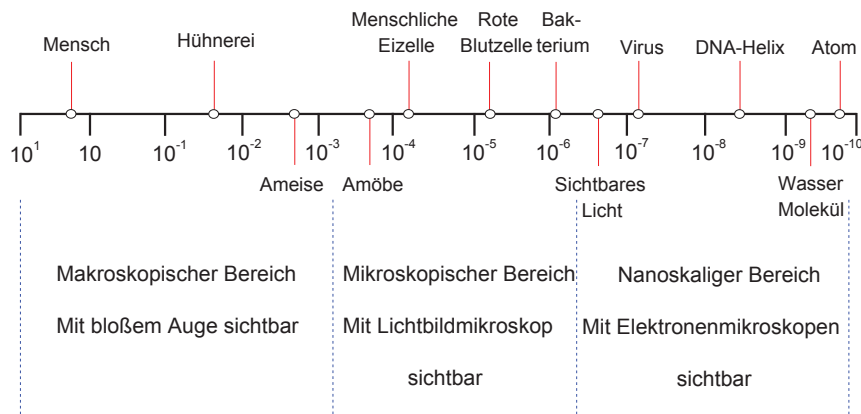


Abbildung 14: Hierarchische Darstellung der Größenverhältnisse verschiedener Objekte in Meter, modifiziert nach [67].

Nanomaterialien können grundsätzlich auf zwei verschiedene Wege generiert werden. Die erste Variante wird als *Top Down*-Strategie bezeichnet. Aus ca. 50 µm großen Ausgangspartikeln werden durch permanente Kollisionen mit den Mahlkörpern einer Hochenergie-Kugelmühle Gitterfehler provoziert, die schließlich zur Schaffung neuer Korngrenzen führen. Dabei besteht die Möglichkeit die Partikelgröße um vier dekadische Potenzen zu reduzieren. Wenngleich es sich um einen trivialen Prozess handelt birgt dieser auch entscheidende Nachteile. So bilden die Partikel bei zunehmend sinkender Korngröße kubisch-flächenzentrierte Kristallgitter aus, die aufgrund einer dichteren Packungsstruktur und der damit einhergehenden geringeren Oberflächenenergie gegenüber kubisch-raumzentrierten Gittern thermodynamisch bevorzugt sind ^[72]. Die Korngröße von kubisch-flächenzentrierten Ausgangspartikel lässt sich jedoch nicht durch den Hochenergie-Mahlprozess reduzieren, da die weichen Strukturen diese eher zu millimetergroßen Agglomeraten sintern lassen ^[73]. Des Weiteren haben die Pulverprodukte eine relativ breite Partikelgrößenverteilung und können Kontaminationen durch das Wolframcarbid der Mahlkörper davon tragen ^[74]. Bei der *Bottom Up*-Strategie wird die Ausgangssubstanz in einem geeigneten Solvens gelöst. Durch eine anschließende rasche Entfernung des Lösemittels bzw. durch Zugabe eines weiteren im Solvens unlöslichen Lösemittels werden dabei Kristallisationskeime generiert. Ausgehend von einem Kristallisationskeim entsteht durch Kondensation und Koagulation das finale Partikel. Der Nachteil dieses Prozesses liegt bei der Zugabe des Antisolvens. Erfolgt die Zugabe zu langsam kommt es zur Agglomeration der Kristallisationskeime ^[75]. Grundsätzlich können Nanopartikel verschiedene Gestalten annehmen. So kennt man heutzutage eindimensionale Plättchen, zweidimensionale Nanofasern und dreidimensionale sphärische Kugeln ^[76]. Je kleiner dabei der Partikeldurchmesser, desto größer ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, welches auch als *Aspektverhältnis* bezeichnet wird. Auf nanoskaliger Ebene übertreffen die Oberflächenatome eines Nanopartikels zahlenmäßig die im inneren befindlichen Atome. So sind bei 10 nm großen Partikel, welche aus 30000 Atomen zusammengesetzt sind, bereits 20 % dieser an der Partikeloberfläche. Bei Partikel mit 5 nm, 2 nm oder 1 nm Durchmesser sind folglich 40 %, 80 % bzw. letztendlich 99 % der Atome an der Oberfläche lokalisiert. Da Oberflächenatome nur zum Partikelinneren hin von äquivalenten Nachbarn umgeben sind, weisen diese eine höhere Energie als partikelinterne Atome auf. Mit abnehmenden Partikeldurchmesser und höherem Anteil an Oberflächenatome steigt folglich der Anteil der Oberflächenenergie an der Gesamtenergie des Nanopartikels. Diese Kenntnis muss bei der thermodynamischen Beschreibung von Nanopartikel berücksichtigt werden und spiegelt sich z.B. in der Erniedrigung des Schmelzpunktes oder einer Veränderung der thermodynamisch stabilen Kristallstruktur mit abnehmenden Partikeldurchmesser wieder ^[77]. Abbildung 15 illustriert die Abhängigkeit des prozentualen Anteils der Oberflächenatome von der Größe des Nanopartikels.

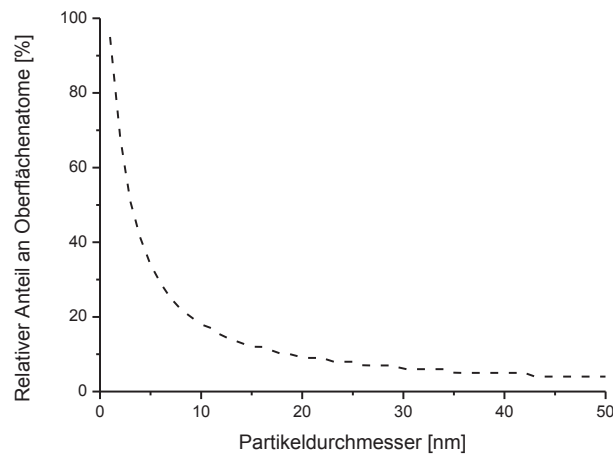


Abbildung 15: Grafische Darstellung des relativen Anteils der Oberflächenatome.

Aufgrund des hohen Aspektverhältnisses und der damit verbundenen enormen Anzahl an elektronisch und koordinativ ungesättigten Oberflächenatomen sind Nanopartikel in der Lage in direkte Wechselwirkung mit der umgebenen Matrix zu treten und somit schon bei geringen Füllgraden die phänomenologischen Eigenschaften der Matrix eklatant zu verändern.

2.3.1 Synthesestrategien

2.3.1.1 Flammpyrolytischer Prozess

Bei der Flammpyrolyse erfahren gasförmige respektive flüssige Ausgangssubstanzen – sogenannte Precursor – durch thermische Energie einer Flamme eine chemische Umsetzung zu Clustern bzw. Nanopartikel. Dabei werden die organometallischen Precursor als mikroskaliges Spray in eine Flamme injiziert. Aufgrund hoher Temperaturen kommt es zur Verdampfung des Lösemittels wobei der Precursor in die Gasphase übergeht, was zu einer Partikelbildung via Gas/Partikel-Umwandlung, dem sogenannten *Hybrid*-Prozess, führt. Komplexere mehrkomponentige Nanomaterialien können durch Mischen der verschiedenen Ausgangssubstanzen in der zu sprühenden Flüssigkeit generiert werden. Dabei lässt sich die angestrebte Stöchiometrie des Produktpulvers durch die Zusammensetzung der Ausgangslösung determinieren ^[78]. Durch Verwendung eines zugeführten Brennstoffs^b kommt es nach erfolgter Inflammation unter Umsetzung des brennbaren Precursors zu einer sich selbst erhaltenden Verbrennung ^[79]. Die somit entstandenen meist sphärischen Partikel werden durch Zyklonabscheider bzw. Gewebefilter aufgefangen und weisen spezifische Oberflächen im Bereich von $70 - 391 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei typischen Partikeldurchmesser zwischen $7 - 150 \text{ nm}$ auf ^[80, 81]. Im Allgemeinen erfolgt die Bildung der Partikel, welche sich im flüssigen oder festen Aggregatzustand befinden können, durch homogene Keimbildung. Je nach Prozess findet das weitere Partikelwachstum durch Kondensation, chemische Reaktion an der Partikeloberfläche bzw. im Partikelinneren sowie durch brownsche Koagulations- und Koaleszenzvorgänge statt ^[80]. Dabei besteht eine Proportionalität zwischen der Koagulationsrate und dem Quadrat der Keimkonzentration in der Gasphase ^[82]. Vollständige Koaleszenz findet sowohl bei metallischen als auch keramischen Nanomaterialien nur bei entsprechend hohen Temperaturen statt.

^b Dies kann z.B. Ethanol sein

Im Falle einer insuffizienten Koaleszenz kommt es zur Bildung von Aggregaten, welche Feststoffbrücken zwischen sphärischen Primärpartikel aufweisen. Infolge der hohen spezifischen Oberfläche vermögen diese Partikel ebenso Agglomerate zu formen, welche vornehmlich durch van-der-Waals Wechselwirkungen zusammen gehalten werden ^[81].

Wohingegen Agglomerate auf triviale Weise durch Dispersion in einem geeigneten Solvens getrennt werden können, ist dies bei Aggregaten höchstens durch energieintensives Mahlen möglich. Bei entsprechend höheren Temperaturen unterliegt die Partikelbildung der Konkurrenz zwischen Koagulations- und Sinterprozessen ^[82]. Eine Möglichkeit das Partikelwachstum zu kontrollieren ist die Beeinflussung der Verweilzeit in der Flamme durch gezieltes *Quenchen*. Dabei werden die Partikelwachstumsvorgänge durch die hohen Abkühlgradienten, hervorgerufen durch Expansion eines zugemischten Sekundärgases, unterbunden. Somit besteht die Möglichkeit die Aggregation der Partikel zu vermeiden ^[78]. Ebenso kann Sauerstoff den Oxidationsprozess beschleunigen. Durch die Beimischung entsteht eine kleinere Flamme, welche durch den Sauerstoffüberschuss simultan gekühlt wird. Infolge der damit unterbundenen Sintervorgänge und der durch den erhöhten Stoffdurchsatz verringerten Partikelverweilzeit in der Flamme weisen diese kleinere Partikeldurchmesser und größere spezifische Oberflächen auf ^[83]. Das Partikelwachstum gilt als abgeschlossen, wenn insuffiziente Flammentemperaturen vorherrschen bzw. die Partikelkonzentration zu gering ist um Koaleszenzvorgänge aufrecht zu erhalten ^[78].

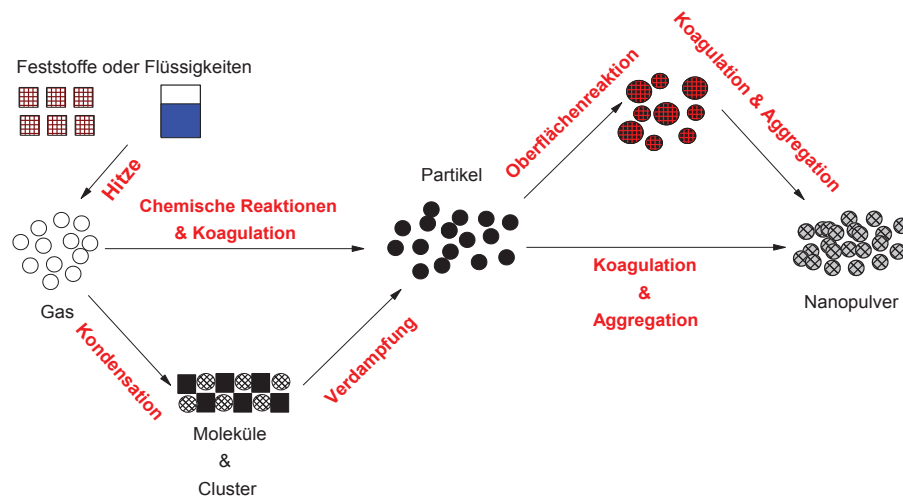


Abbildung 16: Reaktionsmöglichkeiten bei der flammpyrolytischen Herstellung nanoskaliger Partikel, modifiziert nach [80].

Bei undifferenzierter Betrachtung unterliegt die Partikelbildung in der Gasphase drei Phänomenen: chemische Reaktionen, Keimbildung und brownsche Koagulation. Im Falle der Koagulation ist es von obligatorischer Bedeutung zwischen Kollisionsvorgängen im Knudsen-Regime^c und im Kontinuum^d zu unterscheiden. Für neutrale sphärische Partikel im Knudsen-Regime ergibt sich die Kollisionsfrequenz L_{ij} zwischen Partikel der Masse m_i und m_j zu ^[84]:

$$L_{ij} = \sqrt{\left(\frac{8\pi kT(m_i+m_j)}{m_i m_j}\right)} (R_i R_j)^2 N_i N_j \quad (2.9)$$

^c Partikeldurchmesser d_p ist kleiner als die mittlere freie Weglänge λ der Gasmoleküle

^d $d_p \gg \lambda$

Wobei k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, m die Massen, R die Radien und N die Konzentrationen der jeweiligen Partikel darstellen. Bei der Betrachtung im Kontinuum müssen elastische Kollisionen von partikelbildenden Koagulationsvorgängen subtrahiert werden.

$$dN_i/dt = c(\sum_{j=1}^{i-1}(1/2)L_{j,i-j} + (1/2)L_{ij} - \sum_{j=1}^{\infty} L_{ij}) \quad (2.10)$$

Der Parameter c stellt den Adhäsionskoeffizienten dar. Der erste in der Klammer enthaltende mathematische Term beschreibt alle zu Partikel der Masse m_i resultierenden Kollisionsvorgänge. Die zwei letzteren Terme beschreiben Kollisionen zwischen Partikel der Masse m_i und sämtlichen anderen Partikel. Gleichung 2.10 lässt sich nur durch Iteration lösen. Zur Trivialisierung wird im Folgenden angenommen, dass alle Partikel die gleiche Masse besitzen.

$$dN/dt = - (c/2)\sqrt{(16\pi kT/m)}(2R)^2 N^2 \quad (2.11)$$

Mittels molekularem Abgleich lässt sich N auf R beziehen.

$$N = (3C_0 M / 4\pi R^3 \rho N_A) \quad (2.12)$$

Hierbei ist C_0 die Anzahl der Moleküle pro cm^3 , M das Molekulargewicht der entsprechenden Spezies ρ die Dichte und N_A die Avogadro-Konstante. Die Masse eines Partikels lässt sich folglich ausdrücken:

$$m = (4/3)\pi R^3 \rho \quad (2.13)$$

Durch Kombination der Gleichungen 2.11, 2.12 und 2.13 ergibt sich das vorherrschende Partikelwachstum im Kontinuum zu ^[84]:

$$dN/dt = -4c\sqrt{(3kT/\rho)}\sqrt[6]{(3M/4\pi\rho N_A)}\sqrt[6]{C_0}N^{11/6} \quad (2.14)$$

Partikelwachstum basierend auf brownischer Koagulation führt zu selbsterhaltenden Partikeldistributionen. Unter der Voraussetzung, dass Partikelgröße und Konzentrationen mit dem mittleren Partikelvolumen skaliert werden, lässt sich diese durch eine zeitlich unveränderliche Distribution definieren ^[85]. Im Falle eines monodispersen Aerosols ist eine Zeit t_{SF} zur Einstellung einer selbsterhaltenden Distribution vonnöten, welche sich im Knudsen-Regime folgendermaßen beschreiben lässt ^[84]:

$$t_{SF} = 5(\sqrt{6kT/\rho} N_0 \sqrt[6]{3V/4\pi})^{-1} \quad (2.15)$$

2.3.1.2 Sol-Gel Prozess

Bereits 1968 entwickelte Werner Stöber ein nach ihm benanntes Verfahren zur Herstellung monodisperser sphärischer Siliziumdioxid Nanopartikel, auf welchem viele der heutigen industriellen Prozesse basieren ^[86]. Als Edukte kommen im Generellen Alkoxide zum Einsatz. Im Falle von Siliziumverbindungen wird zunächst eine ethanolische Lösung des Alkoxids generiert, wobei der pH-Wert dieser durch eine wässrige Lösung einer Säure bzw. Base justiert wird, welche als Katalysator fungiert und somit die Hydrolyse des Alkoxids initiiert ^[78]. Die entstehende Ortho-Kieselsäure reagiert in einem zweiten Schritt mit weiteren Molekülen selbigen Typus unter Ausbildung eines dreidimensionalen Silizium-Sauerstoff Gels. Um monodisperse Nanopartikel zu erhalten ist es von obligatorischem Einfluss, dass Keimbildung und Keimwachstum zeitlich separiert vonstatten gehen bzw. die Entstehung neuer Keime während des Partikelwachstums unterbunden wird. Sobald die Konzentration des Alkoxids in Lösung eine kritische Sättigungsstufe erreicht tritt direkte Keimbildung ein. Diese sind in der Lage durch Diffusionsvorgänge der Edukte aus der Lösung an die Oberfläche des Keims zu wachsen bis eine finale Partikelgröße erreicht wird. Bei der Synthese von Siliziumdioxid Nanopartikel erfährt das hydrolyseempfindliche Tetraethylorthosilikat^e eine nukleophile Substitution durch das basengenerierte Hydroxidation bei der es nach Ausbildung eines pentakoordinierten Übergangszustands zur anschließenden Eliminierung der Alkoxidgruppe kommt (I) ^[87]. In der darauffolgenden rapiden Kondensation liegen Konkurrenzreaktionen vor zwischen der *Alkohol-Kondensation* (II), in welcher die Hydroxylfunktionen der Ortho-Kieselsäure mit Alkoxidgruppen eines weiteren TEOS Moleküls reagieren bzw. der *Wasser-Kondensation* (III), in der zwei Ortho-Kieselsäure Moleküle in Reaktion treten wobei in beiden Fällen Silizium-Sauerstoff Verbindungen entstehen ^[88].

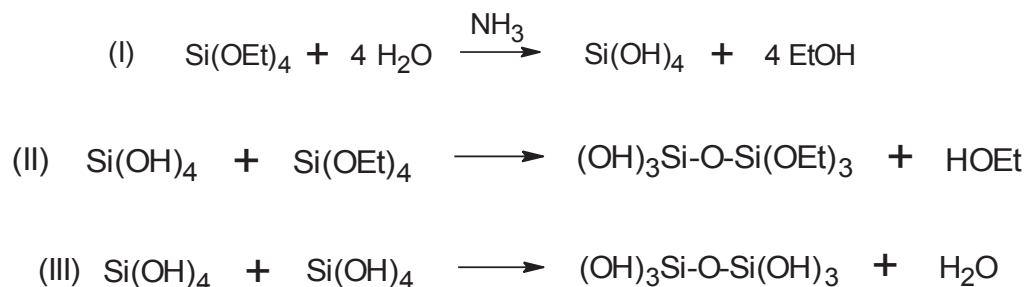


Abbildung 17: Mögliche Reaktionen von Siliziumverbindungen während des Sol-Gel Prozesses.

Während der *Induktionsperiode* kommt es in der übersättigten Lösung zur Bildung einer enormen Anzahl an Kristallisationskeimen. Diese wachsen durch Aggregation zu stabilen Partikel, wobei es im Fortwährenden zu Adsorptionsvorgängen von neu gebildeten Kristallisationskeimen an der Partikeloberfläche kommt. Dies hat die Bildung monodisperser und sphärischer Partikel zur Folge. Falls die Bildung der Kristallisationskeime den Verbrauch dieser durch Adsorptionsvorgänge übersteigt werden neue Partikel generiert, wobei dies folglich zu einer heterogenen Partikeldistribution führt ^[88]. Ein heranwachsendes Partikel besteht aus einem dreidimensionalen sphärischen, oxidisch-anorganischen Polymer, welches in Abbildung 18 illustriert wird. Durch Sol-Gel generierte Nanopartikel weisen typische Durchmesser im Bereich von 7 nm bis zu einigen Mikrometern auf.

^e TEOS

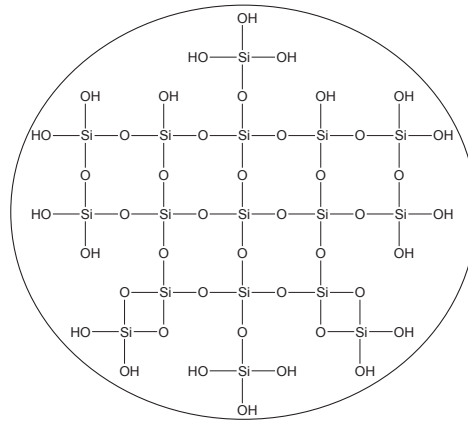


Abbildung 18: Darstellung eines durch Sol-Gel hergestelltes Siliziumdioxid Partikel, modifiziert nach [89].

Der vorherrschende Partikelradius kann durch folgende Gleichung berechnet werden ^[90]:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3M_{SiO_2}V_{TEOS}d_{TEOS}}{4\pi N\rho M_{TEOS}(V_{NH_3} + (4V_{TEOS}d_{TEOS}M_{EtOH})/(M_{TEOS}d_{EtOH}))}} \quad (2.16)$$

Hierbei sind M_{TEOS} , M_{EtOH} und M_{SiO_2} die Molmassen von Tetraethylorthosilikat, Ethanol respektive Siliziumdioxid bzw. d_{TEOS} und d_{EtOH} die jeweiligen Dichten von TEOS und Ethanol. Des Weiteren weisen sowohl Partikelgröße als auch Partikeldistribution eine Abhängigkeit der Konzentrationen von TEOS, Ammoniak und Wasser auf. Zudem beeinflusst der als Lösemittel eingesetzte Alkohol und die Reaktionstemperatur die Partikeleigenschaften ^[91]. Um möglichst kleine und monodisperse Partikel zu generieren, ist eine exakte Übersättigung an TEOS in der ethanolischen Lösung essentiell. Um dies auf präzise Weise zu erreichen wird die Temperatur der Reaktionslösung drastisch reduziert noch bevor es zur Keimbildung kommt.

Infolge der geringeren Reaktionstemperaturen fällt die Löslichkeit der Siliziumintermediäre von ursprünglichen 600 ppm bei 85 °C auf ca. 200 ppm bei 12 °C, was eine enorme Übersättigung nach sich zieht. Durch diesen Umstand entsteht eine formidable Anzahl an sehr kleinen Kristallisationskeimen und letztlich ebenso kleinen Nanopartikel. Es gilt jedoch zu beachten, dass je niedriger die Reaktionstemperatur, desto geringer ist ebenso die Hydrolyse des Alkoxids, welches eine einheitliche Partikeldistribution negativ beeinflussen kann. Durch den Einsatz alternativer basischer Katalysatoren besteht ebenfalls die Möglichkeit die Partikelgröße zu beeinflussen, da im Falle von Ammoniak nur 26 % der Moleküle durch Wasser protoniert werden. Demnach sind in der Lösung verhältnismäßig wenige Hydroxidationen verfügbar, welche die Hydrolyse des TEOS initiieren. Ebenso beeinflusst die Agitation die Produkteigenschaften. Ist diese zu gering kann dies zu einem gewissen Grade zur Phasenseparation der Reaktionslösung führen. Im Falle hoher Scherkräfte liegt eine präzisere Monomerverteilung respektive Monomerkonzentration in der gesamten Lösung vor, welche direkten Einfluss auf die keimbildende Übersättigungskonzentration ausübt ^[90].

Tabelle 2: Einflussfaktoren auf die Partikelgröße und Partikeldistribution ^[90].

Verhältnis H ₂ O/TEOS	Konz. NH ₃ [mol l ⁻¹]	Monomierzugabe [cm ³ min ⁻¹]	Temperatur [°C]	Partikelgröße [nm]	Distribution [+/- nm]
25	0,2	0,6	15	70,4	26,5
25	1,0	18	15	64,8	11,3
25	1,0	0,6	70	38,6	6,5
25	0,2	18	70	10,2	6,1
190	1,0	0,6	15	236,4	76,1
190	0,2	18	15	129,6	7,7
190	0,2	0,6	70	21,6	6,3
190	1,0	18	70	136,7	80,4
55	0,6	9,3	42,5	123	2,5
55	0,6	9,3	42,5	121,5	3,2
55	0,6	9,3	42,5	124,9	3,8
55	0,6	9,3	42,5	120,1	2,1

Letztlich ist auch die Wasserkonzentration für die Partikelgröße entscheidend. So sind bei hoher Konzentration entsprechend größere Partikelradien zu verzeichnen. Dies liegt darin begründet, dass die entstehenden Sub-Partikel an ihrer Oberfläche eine eklatante Anzahl an Hydroxidfunktionalitäten beherbergen, welche vorhandene Wassermoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen adsorbieren. In der Nähe befindliche Partikel vermögen nun ebenfalls durch Wasserstoffbrückenbindungen an selbige Moleküle zu adsorbieren, welches zu einem gewissen Grad an Agglomeration führen kann ^[91]. Eine Möglichkeit zur mathematischen Beschreibung der Partikelwachstumsprozesse in der Flüssigphase ist die Populationsbilanz, welche jedoch so komplex ist, dass sie nur numerisch gelöst werden kann:

$$\begin{aligned}
 \frac{dn(v)}{dt} = & \underbrace{-\nabla n \vec{u}}_{(a)} + \underbrace{\nabla D \nabla n}_{(b)} + \underbrace{\frac{d}{dv} \left(n \frac{dv}{dt} \right)}_{(c)} - \underbrace{\nabla \vec{c}}_{(d)} + \underbrace{\frac{1}{2} \int_0^v \beta(\tilde{v}v - \tilde{v}) n(\tilde{v}) n(v - \tilde{v}) d\tilde{v}}_{(e)} \\
 & - \underbrace{\int_0^\infty \beta(v\tilde{v}) n(v) n(\tilde{v}) d\tilde{v} - S(v) n(v) + \int_v^\infty \gamma(v\tilde{v}) S(\tilde{v}) n(\tilde{v}) d\tilde{v}}_{(f)} \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

Hierbei ist η die Partikeldistributionsfunktion, t die Zeit, u die Fluidgeschwindigkeit, D der Diffusionskoeffizient der Partikel, v das Partikelvolumen, c die Partikelgeschwindigkeit, β die Stoßfunktion (Koagulationsrate), S die Fragmentationsrate und γ die Fragmentdistribution. Dabei beschreiben die Terme (a) die Konvektion, (b) Diffusion, (c) Partikelwachstum, (d) externe Krafteinflüsse, (e) Koagulation und (f) Fragmentation. Die in der Populationsbilanz enthaltene Stoßfunktion β beschreibt das Partikelwachstum durch Kollision. In dieser werden brownsche Koagulation, Scherströmung, Turbulenz oder elektrische Ladung berücksichtigt. Des Weiteren fließen Partikelform und Morphologie sowie Informationen über Koagulation im Knudsen-Regime, Kontinuum oder im Übergangsbereich in die Stoßfunktion ein. Stoßfunktion und Populationsbilanz müssen obligatorischer Weise entsprechend den im Partikelkollektiv auftretenden physikalisch relevanten Vorgängen angepasst werden. Bei Betrachtung des Partikelwachstums durch Koagulation in der Flüssigphase sind bei Partikeldurchmesser unter 1 μm neben dem Koagulationsterm die Konvektion sowie die Fragmentation zu berücksichtigen. Aufgrund geringer Dichteunterschiede zwischen Partikel und Medium spielt die Sedimentation häufig eine untergeordnete Rolle ^[78, 92, 93].

2.3.1.3 Partikeloberfläche

Aufgrund der immensen spezifischen Oberflächen nanoskaliger Partikel vermögen diese durch Interaktionen Agglomerate auszubilden. Dabei bestreben diese durch van-der-Waals Wechselwirkungen bzw. kovalenten Bindungen ihre enorme Oberflächenenergie zu minimieren. In polaren protischen Fluiden unterbinden repulsive Wechselwirkungen die Agglomeration der gelösten Partikel, wobei die Stabilität der Dispersion und die Stärke der Wechselwirkungen nach der DLVO-Theorie^f von dem Oberflächenpotenzial eines jeweiligen Partikels abhängen^[94]. Am pH abhängigen isoelektrischen Punkt befindet sich ein Nanopartikel umgeben von mehreren divergent elektrisch geladenen Fluidschichten, der sogenannten *Stern-Doppelschicht*. Die minimalste Distanz zweier Partikel entspricht dabei der maximalen Ausdehnung der Schichten. Wird jedoch das Solvens abgezogen um Nanopulver zu generieren, so gehen diese Wechselwirkungen verloren und es kommt zur Aggregation der Partikel, wobei diese nur zu geringem Masse durch diffizile Verfahren erneut dispergiert werden können^[95]. Das trivialste Modell der Grenzfläche zwischen einem Festkörper und einem Fluid ist dabei das *Helmholtz*-Modell. Demnach positionieren sich solvatisierte Ionen entlang der divergent geladenen Oberfläche des Festkörpers. Aufgrund der Solvathüllen ist eine bestimmte Distanz der Ionen zum Festkörper determiniert. Das elektrische Potential zeigt dabei einen linearen Verlauf zwischen der Oberfläche des Festkörpers und den Rümpfen der solvatisierten Ionen. Nach dieser Modellierung werden jedoch brownische Molekularbewegungen vernachlässigt und die adsorbierten Ionen als starr betrachtet. Dieser Umstand wird durch das *Gouy-Chapman*-Modell berücksichtigt, wobei die Ionen als infinite Elektrodenoberfläche betrachtet werden. In diesem Modell befinden sich divergent geladene Ionen in der Nähe der Festkörperoberfläche, während Ionen selbiger Ladung durch repulsive Wechselwirkungen abgestoßen werden. Weder das Modell nach Helmholtz, noch jenes nach Gouy-Chapman vermögen die reale Struktur der elektrischen Doppelschicht zu beschreiben. Ersteres überschätzt die Festigkeit der Schicht, Letzteres unterschätzt den inneren Aufbau. Das Stern-Modell in Abbildung 19 kombiniert beide Ansätze. Demnach liegen die Ionen an der Festkörperoberfläche in einer starren Anordnung, während außerhalb dieses Bereichs diese statistisch Verteilt vorliegen^[96].

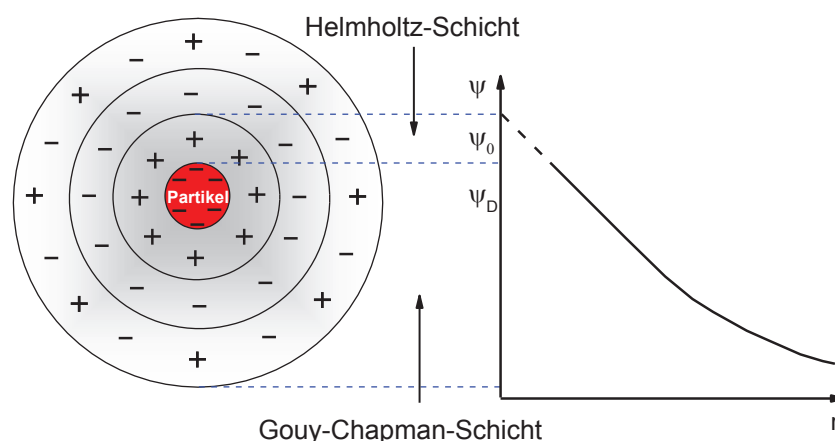


Abbildung 19: Diffuse Doppelschicht (links) und elektrisches Potential (rechts) nach Stern, modifiziert nach [96].

^f Benannt nach den Wissenschaftlern Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek, welche diese Theorie 1940 entwickelten

Die Oberfläche nasschemisch generierter Partikel weist einen hohen Grad an Hydroxylfunktionalitäten auf. Infolgedessen vermögen diese durch Wasserstoffbrücken- bzw. kovalenten Bindungen Aggregate auszubilden. Um das Dispersionsvermögen der Partikel zu erhalten werden diese sowohl *in-situ* als auch nachträglich durch oberflächenaktive Substanzen modifiziert. Durch kovalente Bindungen mit der Partikeloberfläche vermögen sterisch anspruchsvolle Polymere durch repulsive Kräfte bzw. deren Polymerketten die Agglomeration der Nanopartikel zu unterbinden. Des Weiteren ist eine Optimierung der Interaktionen nanopartikulärer Füllstoffe mit der umgebenen Matrix durch die Oberflächenmodifizierung zu verzeichnen ^[89].

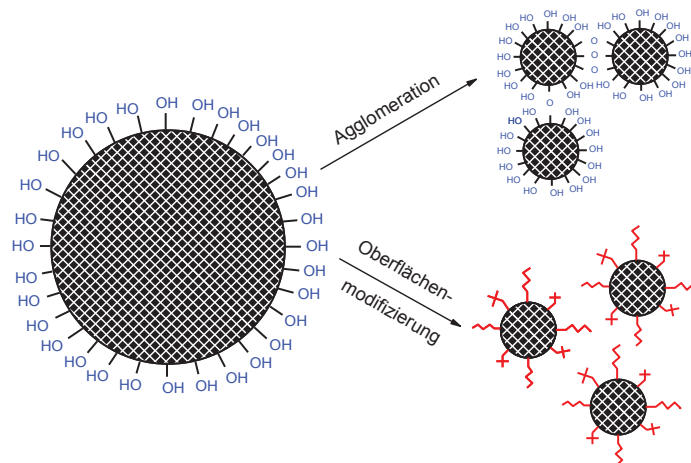


Abbildung 20: Grafische Darstellung des Partikelverhaltens in Abhängigkeit der Oberflächenbeschaffenheit, modifiziert nach [89, 91].

2.3.1.4 Core-Shell Partikel

Nanopartikel können sowohl aus nur einem, als auch aus mehreren Rohstoffen generiert werden. Letztere werden auch *Core-Shell* Partikel bezeichnet und bestehen aus einem Material, welches den Kern bildet und einem weiteren den Kern wie eine Hülle umgebenen Material. Dabei ist eine Vielzahl an verschiedenen Kombinationen der in direkter Interaktion stehenden anorganischen als auch organischen Materialien möglich. Häufig wird der Kern durch wässrige Emulsionspolymerisation monomerer respektive oligomerer Edukte generiert. Nach erfolgter Oberflächenbehandlung des Kerns, welche die Anbindung der aufzubringenden Schale optimiert, wird diese durch Pfropfpolymerisation auf den Kern aufgebracht. Die Auswahl der Edukte richtet sich dabei nach dem angestrebten Applikationsbereich. Eine Besonderheit dieser Partikelklasse ist die Synergie sowohl organischer als auch anorganischer Materialeigenschaften ^[97, 98].

2.3.2 Nanokomposite

Auf Basis der exzeptionellen Profileigenschaften als auch kostengünstiger Synthesestrategien finden Epoxidharze Einsatz als Hochspannungsisolierung in Generatoren ^[99]. Die aufgrund der Potentialdifferenzen auftretenden elektrischen Entladungen führen nachhaltig betrachtet zur Degradation der Polymerisolierung und somit zur Minderung der Isoliereigenschaften. Ein Versagen der Isolierung resultiert in einem unabwendbaren Komplettausfall des Generators ^[100]. Die Anforderung an heutige Hochspannungsisolierungen der Wärmeklasse-F^g ist mit einer durchschnittlichen Betriebszeit von drei Jahren nicht zu diffamieren ^[101]. Infolgedessen wird der Einsatz einer neuartigen und noch relativ unerforschten Materialklasse in Erwägung gezogen: der Nanokomposite. Hinter dieser Materialklasse verbirgt sich eine verhältnismäßig triviale Komposition, in der anorganische nanopartikuläre Füllstoffe in eine organische Polymermatrix eingearbeitet ein Hybridmaterial generieren, dessen Eigenschaften sich aus den Merkmalen der eingesetzten Komponenten zusammensetzen ^[102]. Infolge der Tendenz der Nanopartikel zur Ausbildung von Agglomeraten ist es von obligatorischer Bedeutung diese homogen zu dispergieren, um die für die Applikation notwendigen Profileigenschaften voll auszuschöpfen ^[100]. Durch das Einbringen von Füllstoffen werden neue Matrix-Füllstoff Grenzflächen generiert, welche bei identischen Füllgraden im Falle von Nanopartikel um einen Faktor von 10^3 größer sind als bei mikroskalig gefüllten Kompositen ^[103]. Eine der eklatanten Merkmale der Nanokomposite ist die Resistenz gegenüber durch Teilentladungen verursachte elektrische Erosion ^[104-106]. Wohingegen bei konventionellen mikroskalig gefüllten Kompositen Füllgrade von bis zu 60 Vol.-% vonnöten sind um detektierbare Eigenschaftsverbesserung zu erzielen, stehen Nanokomposite mit konventionellen Füllgraden von 5 Vol.-% dem konträr gegenüber ^[107]. Die Zuverlässigkeit einer solchen Kompositisolierung basiert jedoch nicht alleinig auf der Erosionsresistenz. Eine der Hauptursachen für den Komplettausfall eines Generators ist die geringe mechanische Festigkeit der Isolierung, welche durch die im Betrieb auftretenden Vibrationen und Abrasionen ebenfalls eine Degradation widerfährt. Folglich kommt es aufgrund des spröden Charakters der Isolierung zur Ausbildung von Rissen und Delaminationen. In diesen Fehlstellen können vermehrt Teilentladungen auftreten, welche den Abbau des Komposits beschleunigen ^[108]. Ebenso sind thermomechanische Eigenschaften wie der thermische Ausdehnungskoeffizient und die Wärmeleitfähigkeit der unterschiedlichen Materialien entscheidende Kriterien für die Systemstabilität. Beim Anfahren eines Generators erhitzen sich die metallischen Komponenten schneller als die Polymerisolierung, wodurch Erstere eine axiale Ausdehnung von bis zu 2 mm aufweisen können ^[101]. Im Falle unzulänglicher intrapolymerer Wärmedistribution kommt es zu divergenten thermischen Ausdehnungsdimensionen, wodurch der Isolierung eine Katastrophalrissausbildung widerfahren kann. Nanokomposite weisen die zur Vermeidung notwendigen mechanischen Festigkeiten auf ^[109].

2.3.2.1 Dielektrischer Verlustfaktor und Permittivität

Polare Funktionalitäten als auch inkorporierte polare Füllstoffe unterliegen unter dem Einfluss eines äußeren angelegten elektrischen Feldes Orientierungsvorgängen. Hierbei vermögen grundsätzlich ortsfest gebundene negative bzw. positive Ladungsträger durch die Krafteinwirkung des extrinsischen Feldes zu fluktuieren, wobei dies zur Polarisierung des gesamten Dielektrikums führen kann.

^g Maximale Einsatztemperatur von 155 °C

Folglich kommt es dadurch zur Generierung eines intrinsischen elektrischen Feldes, welches dem initialen Feld advers gerichtet ist. Die Polarisation kann durch diverse Mechanismen hervorgerufen werden:

- Eine Elektronen- bzw. Deformationspolarisation beschreibt die Deformation eines Atoms durch Verschiebung der negativ geladenen Elektronenhülle gegen den positiven Atomkern.
- Im Falle der Atompolarisation kommt es aufgrund der Fluktuation divergent geladener Atome zur Deformation von Molekülen.
- Die Gitterpolarisation liefert die definitorische Prämisse einer Fluktuation von Kristallgitterelementen.
- Eine Orientierungspolarisation bezeichnet die Ausrichtung elektrischer Dipole.

Letztlich vermag ebenso die Akkumulation von Ladungsträgern, welche an sowohl makroskopischen als auch mikroskopischen Grenzflächen unterschiedlicher Leitfähigkeiten lokalisiert sind das Dielektrikum zu polarisieren, was besonders im Falle nanopartikulär gefüllter Polymerwerkstoffe und deren Matrix-Füllstoff Grenzflächen zutrifft. Der Einfluss der Polarisation wird durch die dimensionslose Permittivitätszahl determiniert, welche von dem jeweiligen Polarisationsmechanismus, der Temperatur und der Frequenz abhängt, verallgemeinert jedoch im Falle eines Vakuums Werte von 0 bzw. im Falle von polarisierbarer Materie grundsätzlich Werte von > 1 annimmt. Der Vorgang der Polarisation geht einher mit Strömungsverlusten, welche durch iterative Friktionsphänomene der Dipole im elektrischen Feld hervorgerufen werden. Ein polarer Werkstoff vermag folglich, unter dem Einfluss eines Wechselfeldes, einer thermischen Erwärmung zu unterliegen. Im Falle sinusförmiger Wechselfelder kann durch Postulierung des dielektrischen Verlustfaktors der Verschiebungsstrom und ein dazugehöriger, fiktiver Verluststrom beschrieben werden. Bei einem an Wechselfeld anliegenden Dielektrikum beträgt der Phasenwinkel zwischen den Maxima der graphischen Verläufe des Stroms und der Spannung annähernd 90° . Die infinitesimale Differenz des Phasenwinkels jenseits von 90° wird durch Polarisationsverluste begründet. Folglich ist der Verlustfaktor $\tan\delta$ ein dimensionsloser, materialspezifischer Kennwert, welcher dem Einfluss von Polarisationsverlusten unterliegt, deren Entstehung durch Orientierungspolarisation herrührt. Abbildung 21 stellt den Zusammenhang zwischen Wirkstrom und Verluststrom qualitativ dar ^[110].

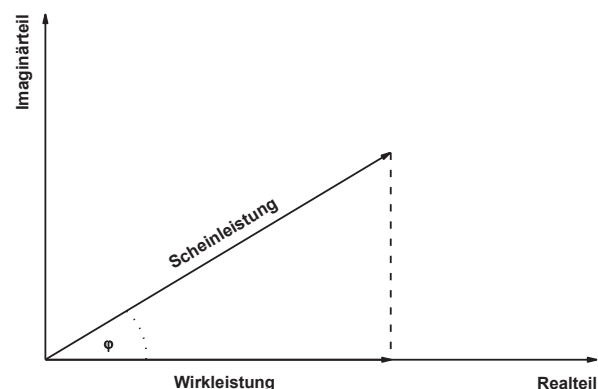


Abbildung 21: Zusammenhang zwischen Scheinleistung und Wirkleistung und dem damit verbundenen Verlustfaktor $\tan\delta$, modifiziert nach [111].

2.3.2.2 Modelle der Erosionsresistenz

Teilentladungen emergieren in sämtlichen polymeren Isolationssystemen und sind definiert als räumlich begrenzte elektrische Entladungen, welche die Isolierung zwischen zwei Leitern nur partiell überbrücken. Ursachen für Teilentladungen sind lokale Feldstärkeüberhöhungen an z.B. leitfähigen Spitzen oder durch Feldverdrängungen bzw. durch gasgefüllte Fehlstellen innerhalb eines festen Dielektrikums ^[112, 113]. Als Folge entstehen ionisierte Moleküle und freie Elektronen, welche im elektrischen Feld beschleunigt werden.

Treffen diese auf weitere neutrale Moleküle entsteht durch Stoßionisation eine Ionen- respektive Elektronenlawine, welche sich in Form eines aufleuchtenden Plasmas entlädt. Die auftreffenden hochenergetischen Teilchen vermögen dabei eine permanente Degradation der organischen Isolierung einzuleiten ^[100]. Teilentladungen sind abhängig von der vorherrschenden Feldstärke als auch der Größe der Fehlstelle innerhalb des Isolators. Damit es zu einer Entladung kommt ist die begrenzende Prämisse das Vorhandensein einer Elektronenzahl von mindestens 10^7 Elektronen ^[114].

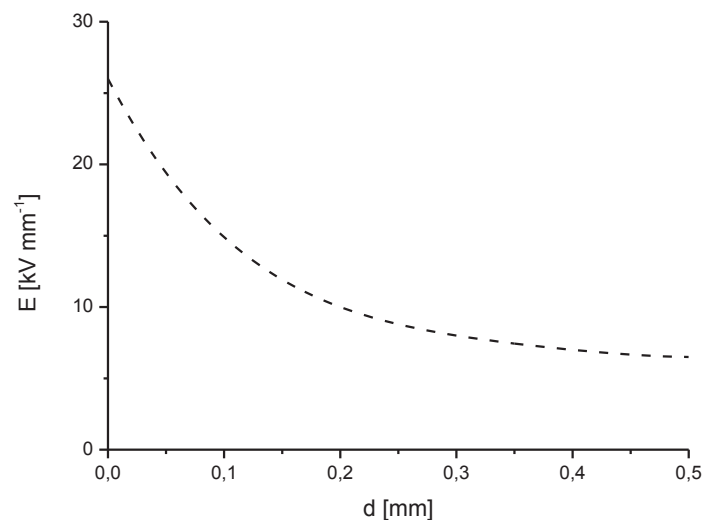


Abbildung 22: Teilentladungs-Einsetzfeldstärke in Abhängigkeit vom Hohlraumdurchmesser, modifiziert nach [114].

Eines der simpelsten Modelle welche die Erosionsresistenz nanopartikulär gefüllter Polymere beschreibt ist das Modell der Erosionswegverlängerung, welches qualitativ in Abbildung 23 dargestellt wird.

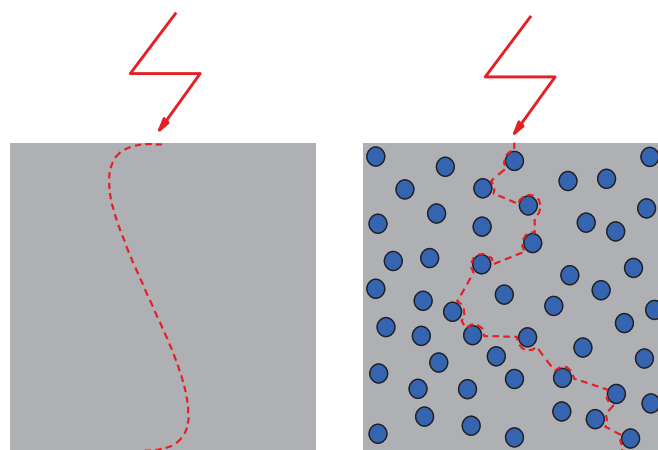


Abbildung 23: Erosionsweg eines ungefüllten Polymers (links) und eines nanopartikulär gefüllten Systems (rechts), modifiziert nach [115].

Im Falle einer ungefüllten Polymermatrix (links) vermögen Erosionskanäle ungehindert durch das Dielektrikum zu propagieren. Im Falle einer homogenen Dispersion von Nanopartikel innerhalb des Polymers (rechts) stellen die anorganischen Füllstoffe eine Barriere gegenüber dem sich ausbreitenden Erosionskanal dar, welcher im Zuge der weiteren Propagation forciert wird um diese Partikel herumzuwandern^[108]. Der verlängerte Erosionsweg geht einher mit einer größeren Anzahl an kovalenten Polymerbindungen, welche aufgebrochen werden müssen um das Voranschreiten des Erosionskanals zu garantieren. Entscheidend ist jedoch, ob es sich bei den als Barriere fungierenden Füllstoffen um anorganische bzw. organische Nanopartikel handelt. Im Falle anorganischer, keramischer Nanopartikel wie Siliziumdioxid (SiO_2) und Aluminiumoxid (Al_2O_3) bestehen diese aus einem Kristallgitter aus positiv geladenen Metall-Kationen und negativ geladenen Oxid-Anionen.

Aufgrund der hohen Polarisierbarkeit dieser Materialien kommt es zu feldverdrängenden Effekten, wobei die elektrischen Feldlinien vom Partikel weg in die Peripherie verschoben werden. Folglich lastet eine hohe Feldstärke auf der Partikel-Matrix Anbindung, wobei in diesem Fall eine starke Wechselwirkung beider Komponenten vonnöten ist um eine adäquate Erosionsresistenz zu gewährleisten. Organische Nanopartikel bestehen zumeist aus quervernetzten Polymersträngen. Diese apolaren Füllstoffe weisen gegenüber Epoxidharzen geringere Dielektrizitätskonstanten auf, wodurch es zu einer Feldverdrängung aus der Peripherie in die organischen Nanopartikel kommt^[116]. Mit einer mittleren Bindungsenergie von ca. 350 kJ mol^{-1} für Kohlenwasserstoffverbindungen gegenüber 911 kJ mol^{-1} für Siliziumdioxid respektive 1676 kJ mol^{-1} für Aluminiumoxid, sind eventuelle Barriereigenschaften organischer Nanopartikel nicht vorhanden und im Falle von Nanokompositen eher als Stellen mit verminderter Erosionsresistenz zu betrachten^[117, 118].

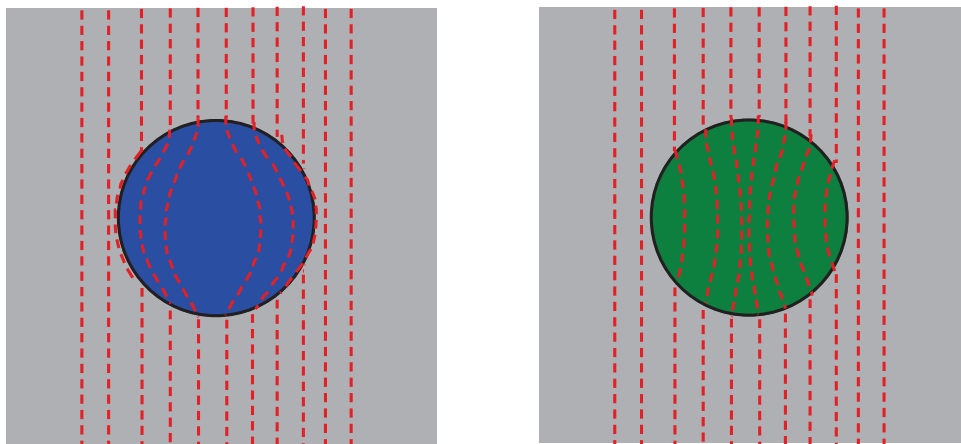


Abbildung 24: Ausbreitung elektrischer Feldlinien im Falle eines anorganischen polaren Partikel (links) und eines apolaren organischen Partikel (rechts), modifiziert nach [119].

Ein weiteres triviales Modell ist jenes der Passivierungsschicht. Bei Anwesenheit anorganischer Nanopartikel erfährt das Polymer lediglich in den Zwickeln zwischen den Füllstoffpartikel erosionsbedingte Degradation, wodurch die Anzahl an freigelegten Partikel zeitlich ansteigt. Letztlich kommt es zur Ausbildung einer fest anhaftenden Schicht aus Nanopartikel, welche das darunter liegende Polymer gegenüber weiterer Degradation passiviert.

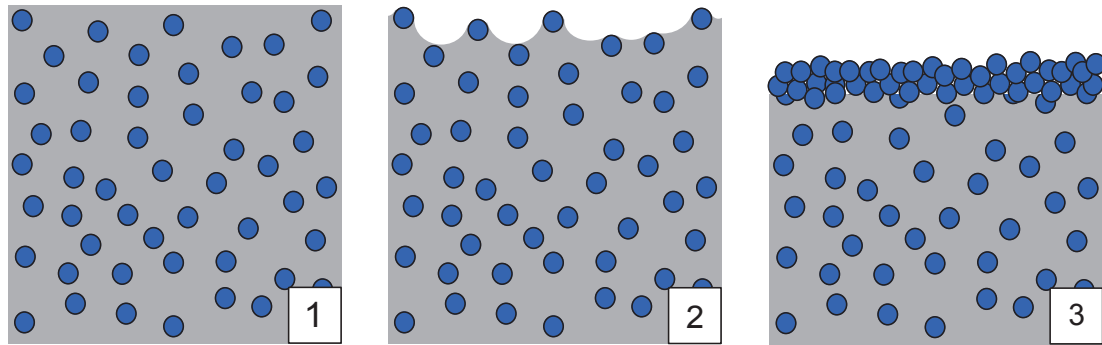


Abbildung 25: Zeitliche Ausbildung einer Passivierungsschicht aus Nanopartikel, modifiziert nach [120].

Die Zeit bis zur Ausbildung dieser Passivierungsschicht hängt vor allem von der Partikelgröße als auch vom interpartikulären Abstand ab, welcher umso größer ist, je größer die Füllstoffe sind. Analog zum vorangegangenen Modell sind organische Nanopartikel als Bereiche verminderter Erosionsresistenz zu betrachten^[100, 121, 122]. Eine alternative Betrachtungsweise bietet das Modell nach Lewis, welches die Ausbildung einer sogenannten Interphase postuliert. Diese Interphase ist ein das Nanopartikel umgebender radial ausgedehnter Bereich, in dem die polymere Matrix durch attraktive Wechselwirkungen eine konformationelle Fluktuation erfährt. Je kleiner dabei die Dimension des betrachteten Partikels, umso dominanter wird die Rolle der Interphase. Aufgrund der strukturellen Veränderung ist der resultierende Werkstoff in der Lage völlig neuartige Eigenschaftsmerkmale aufzuweisen^[123].

Der radiale Verlauf der Eigenschaftsmerkmalintensitäten wird exemplarisch in Abbildung 26 wiedergegeben. Die Interphase wird hierbei räumlich von dem Material A (Nanopartikel) und einem Material B (polymere Matrix) begrenzt. Innerhalb beider Materialien befinden sich die jeweiligen Atome und Moleküle umgeben von Ihresgleichen. Die Wechselwirkungen sind in allen Dimensionsrichtungen konstant und charakteristisch für das jeweilige Material. Diese Situation diversifiziert sich an der Grenze der jeweiligen Komponente zur Interphase, an der die Atome und Moleküle der Komponente A mit denen der Komponente B in Interaktion treten. I_α repräsentiert eine charakteristische chemische bzw. physikalische Eigenschaft des Materials A, welche sich im Übergang d_α durch die veränderte atomare Situation asymptotisch einem markanten chemischen respektive physikalischen Merkmal des Materials B annähert. In diesem Fall kommt es zu keinen Wechselwirkungen beider Komponenten. Demgegenüber steht der Verlauf eines Eigenschaftsmerkmals I_β , welches über die Distanz d_β durch synergistische Wechselwirkungen der Moleküle beider Komponenten einen positive Beeinflussung und dadurch eine saliente Ausprägung wiederfährt. Die Ausdehnung der Interphase beträgt je nach Intensität der Wechselwirkungen zwischen 1 – 10 nm^[119].

Unter der Annahme eines entsprechend hohen Füllgrads an homogen verteilten Nanopartikel kann die Interphase einen eklatant hohen Volumenanteil des Gesamtkomposits ausmachen. Die makroskopischen Eigenschaften des Materials werden dabei durch die synergistische Eigenschaftsbeeinflussung der inkorporierten Komponenten dominiert, wodurch polymere Matrices in der Lage sind nanopartikulär induzierte Erosionsresistenzen auszubilden^[124].

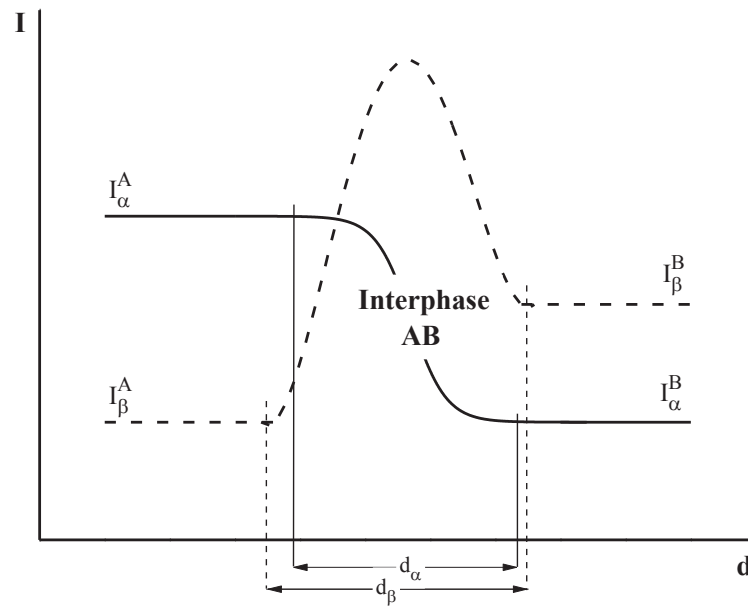


Abbildung 26: Eigenschaftsmerkmalintensitätsverläufe an der Grenzfläche zwischen zwei in Interaktion stehenden Materialien nach Lewis, modifiziert nach [124].

Mit der Postulierung des *Multi-core* Modells, entwarfen Tanaka et al. eine präzisere Erörterung der Interphase. Diese wird demnach in mehrere, das Nanopartikel umgebene Schichten eingeteilt, wobei eine Distinktion bezüglich radialer Ausdehnung und struktureller Situation innerhalb der verschiedenen Schichten vorherrscht. Grundlegend unterscheidet man zwischen drei differenzierbaren Schalen, welche in Abbildung 27 grafisch wiedergegeben werden. Die Entropie der Interphase ist in der ersten Schale am geringsten und nimmt mit radialer Entfernung schließlich die charakteristischen Werte der Polymermatrix an.

Die erste Schale (1) ist dabei gekennzeichnet durch polymere Seitenketten respektive funktionellen Gruppen, welche durch die Amin-, Epoxid- oder Silanfunktionalitäten der Oberflächenmodifizierung des Nanopartikels kovalent angebunden sind bzw. durch van-der-Waals Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen mit der Oberfläche des Partikels interagieren. Die radiale Ausdehnung dieser ersten Schicht beträgt 1 nm und weist durch die enormen Interaktionen die eklatanteste Erosionsresistenz aller Interphasen-Schalen auf.

Die zweite Schale (2) wird durch Polymerstränge aufgebaut, welche sowohl mit der ersten Schicht, als auch mit der Oberfläche des Nanopartikels über kovalente Bindungen, van-der-Waals Wechselwirkungen als auch Wasserstoffbrückenbindungen interagieren. Die radiale Ausdehnung dieser Schale hängt von der Stärke der Wechselwirkungen ab und wird mit 2 – 9 nm angegeben.

Mit den ersten beiden Schalen, in adynamischer Interaktion stehendes Polymer determiniert die dritte Schale (3). Diese besteht aus freiem Polymer, welches sich bezüglich der Kettenkonformation und –beweglichkeit, Kristallinität und stöchiometrischen Verhältnis der Peripherie gegenüber differenziert verhält und bis zu mehrere zehn Nanometer dick sein kann ^[115].

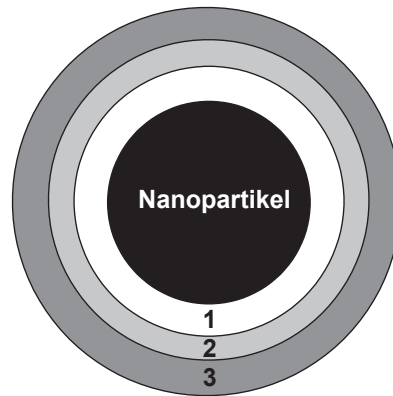


Abbildung 27: *Multi-core* Modell nach Tanaka, modifiziert nach [115].

Um die Korrelation zwischen Interphase und Erosionsresistenz mathematisch zu erfassen postulierten Rätzke et al. ein Modell des Interphasenvolumenanteils. Demnach sollen die sphärischen Nanopartikel identische Größen und Abstände sowie gleiche Interphasendimensionen aufweisen. Es gilt zwischen vier verschiedenen Füllstoffverteilungen zu unterscheiden. Dieser Umstand wird in Abbildung 28 grafisch dargestellt wird ^[125].

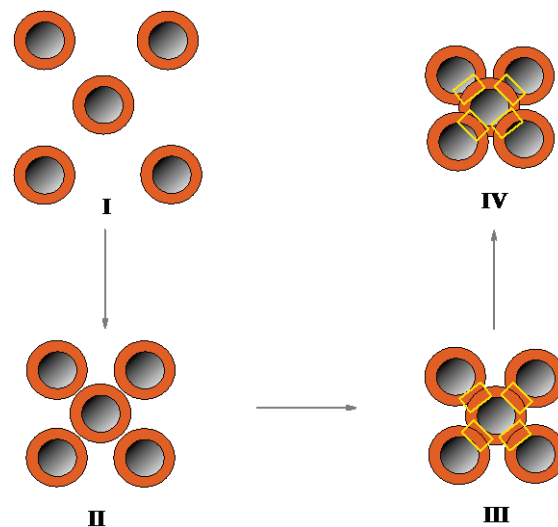


Abbildung 28: Überlagerung der Nanopartikelinterphasen im zeitlichen Verlauf eines ansteigenden Füllgrades, modifiziert nach [125].

Bereich I stellt einen geringen Füllstoffanteil dar, bei dem der interpartikuläre Abstand der Nanopartikel solche Dimensionen aufweist, dass die jeweiligen Interphasen separiert vorliegen. Der korrespondierende Interphasenvolumenanteil in Abbildung 29 zeigt einen linearen Verlauf mit steigendem Füllstoffanteil.

Im Bereich II kommt es aufgrund verringerter Partikeldistanzen zur Kontaktierung der Interphasen, weshalb der entsprechende Volumenanteil weiterhin zunimmt, jedoch eine verminderte Kurvensteigung aufweist.

Ein Überlagern der Partikelinterphasen wird im Bereich III erreicht. Das Ausmaß der Überlagerung ist hierbei so ausgeprägt, dass jedes zusätzlich eingebrachte Partikel die jeweiligen Interphasen benachbarter Partikel in Anspruch nimmt. Der Verlauf des Volumenanteils sinkt hierbei kontinuierlich.

Im Bereich IV setzt sich das gesamte Polymer aus der den Nanopartikel umgebenden Interphase zusammen. Jede prozentuale Erhöhung des Füllstoffanteils resultiert in einem linearen Abfall des Interphasenvolumenanteils. Nach diesem Modell tritt der Grenzflächeneffekt nur bei entsprechend klein dimensionierten Partikel und verhältnismäßig geringen Füllgraden auf. Aufgrund der zur Berechnung getroffenen trivialisierenden Annahmen kann dieses Modell maximal als Approximation betrachtet werden, zumal die Oberflächenmodifikation des betrachteten Nanofüllstoffes einen erheblichen Einfluss auf die radiale Ausdehnung der Interphase ausübt^[126]. Des Weiteren vermögen Agglomerate den Interphasenanteil deutlich zu reduzieren^[127].

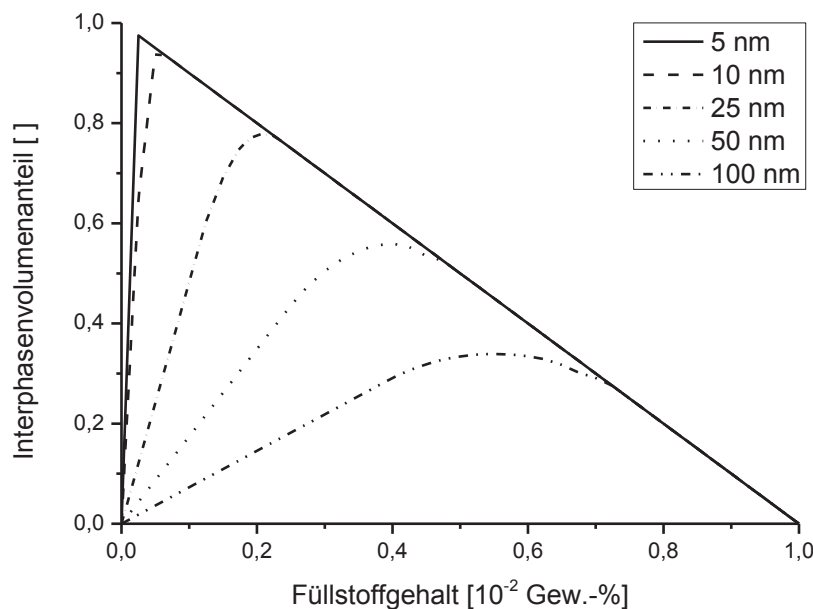


Abbildung 29: Interphasenvolumenanteil in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts für verschiedene Nanopartikelgrößen bei einer konstanten Interphasendicke von 10 nm, modifiziert nach [125].

2.3.2.3 Modelle bruchmechanischer Charakteristika

Hochspannungsisolatorpolymersysteme unterliegen aufgrund der während des Generatorbetriebs entstehenden Vibrationen und Abrasionen bzw. hohen Temperaturen stetiger Konfrontation enormer mechanischer Belastungen. Heutige Isolationssysteme weisen nur eine begrenzte Bruchresistenz auf, wodurch es nach einer gewissen Gebrauchsdauer zu Rissbildungsphänomenen ebenso wie Delaminationen kommen kann. Innerhalb solcher Fehlstellen vermögen vermehrt Teilentladungen aufzutreten, welche eine weitere Degradation des Polymers katalysieren. Nanokomposite erwiesen sich hierbei als Werkstoffe mit enorm gesteigerten bruchmechanischen Resistenzen gegenüber konventionell gefüllten Polymerwerkstoffen. Verallgemeinert bewirken anorganische Nanopartikel eine Verfestigung, organische Nanopartikel eine Flexibilisierung des Polymers^[128].

Crack-Pinning:

Rigide keramische Nanopartikel fungieren als feste Ankerpunkte während der Propagation intramaterieller Risse. Beim Auftreffen der Rissfront auf die Partikel kommt es zur Ausbildung eines „Rissbauches“ zwischen benachbarten Ankerpunkten, während die initiale Rissfront weiterhin an den Partikel-Matrix Kontaktflächen haftet (Abbildung 30). Diese Distorsion forciert eine Vergrößerung der Rissfront, weshalb ein erhöhter Energiebedarf notwendig ist um das Voranschreiten der Bruchfläche zu garantieren.

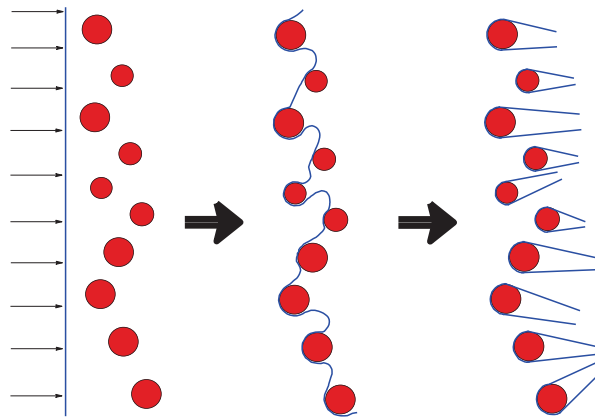


Abbildung 30: Partikelinduzierter *Crack-Pinning* Mechanismus, modifiziert nach [128].

Die sichelförmigen Sekundärrisse vermögen nach dem Passieren der Partikel zu koaleszieren, wodurch sich schweiffförmige Ausläufer hinter den Füllstoffen ausbilden. Zum Stattfinden dieses Mechanismus bedarf es einer ausgeprägten Partikel-Matrix Anbindung ^[128-131]. Der *Crack-Pinning* Mechanismus wird in der Literatur kontrovers diskutiert, da er ursprünglich für mikroskalig gefüllte Polymerkomposite postuliert wurde. Mit einer definitorischen Partikelmaximalgröße von 100 nm gegenüber einer rissinduzierten Polymerdislokation von 1,7 μm ergibt sich eine infinitesimale Kontributionswahrscheinlichkeit bezüglich der gesteigerten Bruchresistenzen nanoskalig gefüllter Komposite (Abbildung 31) ^[132]. Unter diesen Umständen vermögen Agglomerate aufgrund ihrer Größe als positive Substitution mikroskaliger Verankerungspunkte zu fungieren. Unter Berücksichtigung des nach Rätzke et al. postulierten Modell des Interphasenvolumenanteils kann es bei entsprechenden Füllgraden an Nanopartikel zur Ausbildung einer perkolierenden Interphase kommen, welche in der Lage ist mikroskopische Dimensionen anzunehmen und somit den *Crack-Pinning* Mechanismus einzuleiten ^[133].

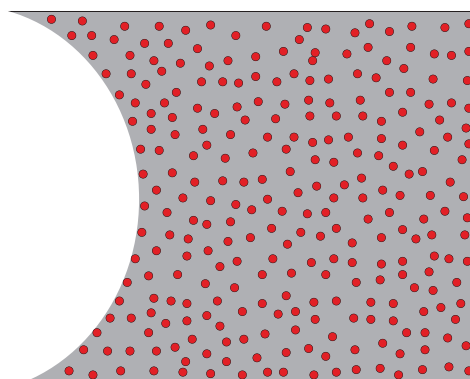


Abbildung 31: Nicht maßstabsgetreuer Größenvergleich einer Rissfront gegenüber Nanopartikel, modifiziert nach [134]

Crack-Deflection:

Trifft die propagierende Rissfront auf ein rigides anorganisches Nanopartikel, so wird diese forciert um das Partikel herumzuwandern (Abbildung 32). Durch partikelinduzierte Krümmungs- bzw. Neigungsprozesse kann die voranschreitende Bruchfläche in eine divergente Rissfortschrittsebene umgelenkt werden.

Kohärenter Weise kommt es zur Iteration dieser Prozesse, sobald die Rissfront auf weitere Nanopartikel trifft. Da folglich die Rissfront in turbulenter Weise durch das dreidimensionale polymere Netzwerk propagiert geht dies mit einer gesteigerten Dissipation an Bruchflächenenergie einher, weshalb zur weiteren Propagation ein erhöhter Energieeintrag vonnöten ist ^[128, 135-137]. Analog zum *Crack-Pinning* ist der Beitrag des *Crack-Deflection* Mechanismus bei nanoskaligen Partikel in Abwesenheit einer dominanten Interphase eher anzuzweifeln ^[138].

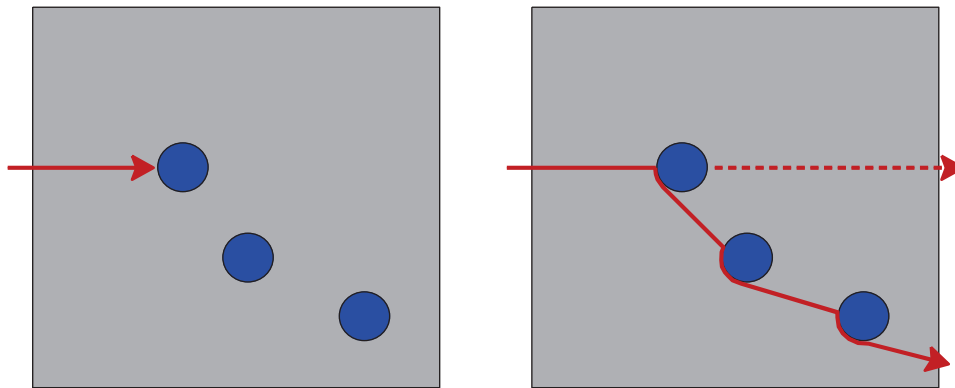


Abbildung 32: Partikelinduzierter *Crack-Deflection* Mechanismus, modifiziert nach [139].

Debonding und plastic void growth:

Matrix-Füllstoff Ablösungen (*debonding*) sind charakteristische bruchmechanische Prozesse rigider Nanopartikel. Zur Separation beider Phasen sind jedoch bruchbedingte intrastrukturelle Spannungen vonnöten, deren Energieeintrag die Kohäsionskräfte der Matrix-Füllstoff Anbindungen übersteigt. Dabei sind die Oberflächenmodifikation, als auch die Größe der inkorporierten Partikel maßgebende Kriterien für die Stärke dieser Interaktion ^[140, 141].

Das Phänomen des Fehlstellenwachstums (*plastic void growth*) wird vornehmlich bei elastischen organischen Nanopartikel beobachtet. Im Falle eines zeitlich langsam propagierenden Risses kommt es, nach erfolgter Matrix-Füllstoff Ablösung, zur Freilegung von Polymersträngen, welche nun in der Lage sind durch Relaxationsprozesse die intrastrukturellen Spannungen zu nivellieren ^[142]. Übersteigt die Rissausbildung eine kritische Propagationsgeschwindigkeit, sind die Zeitspannen zur Ausbildung der oben genannten Phänomene von insuffizientem Ausmaß, worauf es zu Deformationen bzw. Ruptur der elastischen Partikel kommt ^[128, 143, 144].

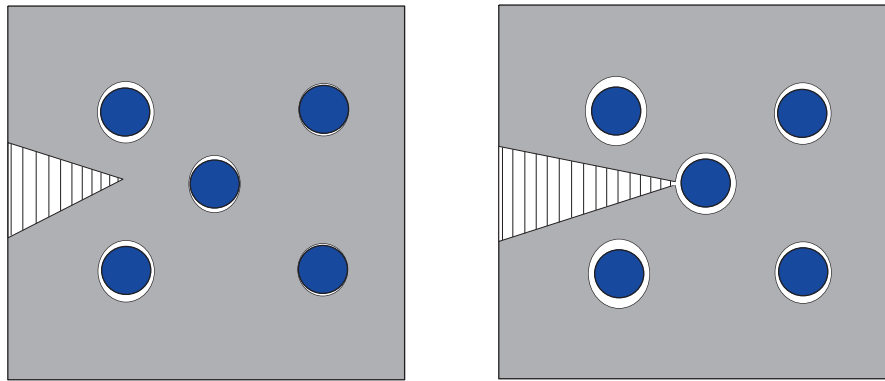


Abbildung 33: Matrix-Füllstoff Ablösungen (*debonding*) in Rissfrontnähe und Peripherie (links) und *plastic void growth* (rechts), modifiziert nach [139].

Shearbanding und crazing:

Scherfließen (*shearbanding*) ist ein weiterer füllstoffinduzierter Mechanismus, der zur Beschreibung gesteigerter bruchmechanischer Resistenzen polymerer Nanokomposite in Erwägung gezogen werden kann. Infolge einer ausgeprägten Matrix-Füllstoff Anbindung kommt es zur Orientierung jener Polymerstränge, welche mit der Oberfläche des Nanopartikels in Interaktion stehen. Kommt es aufgrund entsprechender Füllgrade zu einer perkolierenden Interphase, so setzt sich das Komposit zu einem hohen Prozentsatz aus lokal orientierten Polymersträngen zusammen. Erfährt der Werkstoff eine mechanische Belastung, so können die intrastrukturellen Spannungszustände durch Relaxationsprozesse der Polymerstränge der Interphase nivelliert werden.

Ein scharfe, orientierte Rissspitze unterliegt somit einer Ausrundung. Des Weiteren wird ein im Polymer lokal auftretender Spannungszustand aufgrund der Interphasenkonnektivität durch Dilatationsprozesse gleichmäßig in der Peripherie dissipiert. Übersteigen die Spannungszustände jedoch einen kritischen Wert, so kommt es zum Bruch der kovalenten Interphasenbindungen bzw. *debonding* und *plastic void growth* ^[145-149]. Simultan zu diesen Phänomenen erfolgt die Mikrorissbildung (*crazing*). Dabei übersteigen die intrastrukturellen Spannungszustände an der Rissspitze lokal die Materialfestigkeit, wodurch in der Peripherie nahe rigider Partikel sogenannte *Nanovoids* entstehen. Deren Entstehung geht mit einer Vergrößerung der Bruchfläche einher, aufgrund dessen ein erhöhter Energiebedarf notwendig ist, um ein Voranschreiten des Risses zu garantieren ^[150, 151].

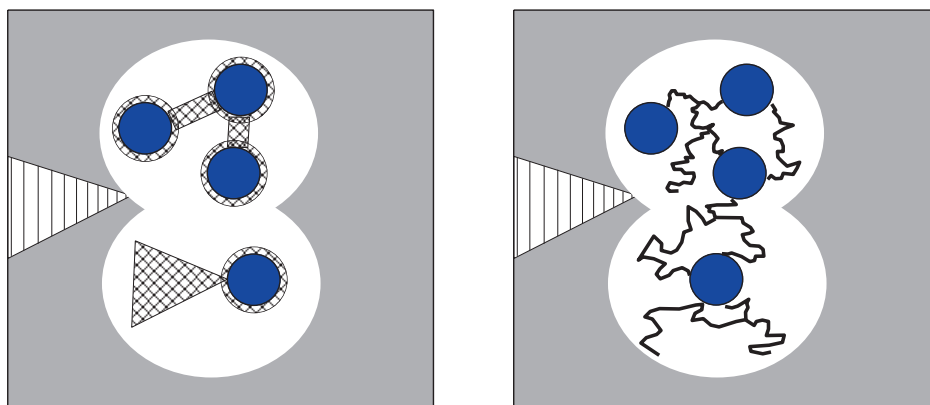


Abbildung 34: Scherfließen der Matrix in Partikelnähe (links) und Mikrorissbildung in der Peripherie (rechts), modifiziert nach [139].

Crack bridging:

Handelt es sich bei einem Füllstoff um Partikel, welche in der Lage sind sich elastisch zu verformen, so vermögen diese die Flanken eines Rissfrontdurchschrittes zu überbrücken. Passiert eine Rissfront ein Partikel in horizontaler Richtung, so kann bei entsprechend ausgeprägter Interphasenstärke die vertikale Matrix-Füllstoff Anbindung eine weitere Flankenöffnung der eingerissenen Polymermatrix drosseln. Folglich bedarf die Rissfrontpropagation der Ablösung von Matrix-Füllstoff Anbindungen bzw. der Zertrennung der überbrückenden Partikel, wozu ein Mehrbedarf an Energie vonnöten ist ^[128, 152].

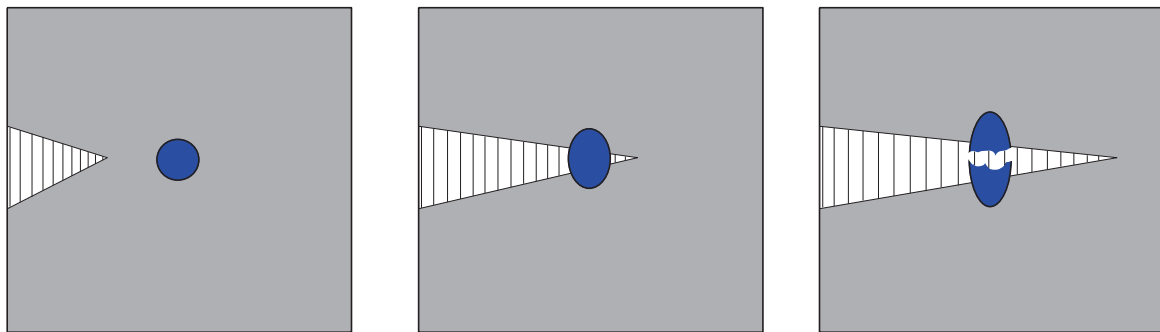


Abbildung 35: Zeitlicher Verlauf des partikelinduzierten *Crack-Bridging Mechanismus*^{*}, modifiziert nach [139].

3. Motivation und Zielsetzung

Bereits zum gegenwärtigen Zeitpunkt besitzen Nanokomposite einen fulminant ausgeprägten Anwendungsbereich. Die extrapolierte Tendenz dieser Materialklasse führt zur Inkorporation von Partikel deren Dimensionen die Grenzen der Nanoskaligkeit unterschreiten werden. Ein wesentlicher Prozentsatz der gegenwärtig postulierten, nanopartikulär induzierten Mechanismen basiert auf althergebrachten Erkenntnissen. Da viele der in der Nanotechnologie notwendigen Analysemethoden und Mikroskopiertechniken jüngst entwickelt worden, ist der fundamentale Charakter der heutigen Mechanismen von insuffizientem Ausmaß. Eine pedantische Ergründung der Phänomene dieser Materialklasse eröffnet die Möglichkeit Materialien mit völlig neuartigen Eigenschaften zu generieren bzw. die synergistischen Effekte bereits bekannter Komponenten gezielt auszunutzen, um Werkstoffe mit maßgeschneiderten Eigenschaftsprofilen herzustellen. Dieser wissenschaftliche Antrieb steht im konträren Verhältnis zu den Prämissen der Industrie und der darin beinhaltenden Generortechnik. Bei den hierbei zum Einsatz kommenden Werkstoffen ist es von zwingender Notwendigkeit, dass diese bezüglich ihrer Effizienz und Nachhaltigkeit ausreichender Evaluation unterzogen wurden, da die großtechnische Produktion von unzulänglich verstandenen und geprüften Materialien ein nicht zu diffamierendes Risiko birgt. Unter Gebrauchskonditionen können diese ein unerwartetes Katastrophalverhalten aufzeigen, infolgedessen der Einbau dieser fehlerhaften Komponenten einen Komplettausfall ganzer Anlagen nach sich ziehen würde. Neben der Tatsache, dass mit dem Einsatz von Glimmer in aktuellen Hochspannungsisolatorpolymersysteme ein kosten- und zeitintensiver Herstellungsprozess einhergeht, stoßen diese Werkstoffe bereits auf ihre maximale Effizienz, da infolge des erhöhten Energiebedarfs heutige Generatoren an den entsprechenden Leistungsgrenzen betrieben werden.

Der Einsatz der Nanotechnologie ist eine kohärente Konsequenz, um den kostenintensiven Bau neuer Anlagen zur Erzeugung elektrischen Stromes zu vermeiden und simultan die Leistungsgrenzen bereits vorhandener Generatoren über die gegenwärtigen hinauszuheben. Die Darbietung der Erosionsresistenz anorganisch-nanopartikulär gefüllter Komposite gilt als konstatiert. Demzufolge beinhaltet diese Arbeit die Evaluierung eines Isolationssystems basierend auf einer Polymermatrix mit darin dispergierten Nanopartikel. Dabei soll der Einfluss des Partikelmaterials als auch der Partikelgröße auf die Erosionsresistenz herausgearbeitet werden, um das effizienteste System zu determinieren. Durch Mischen eines Systems mit Nanopartikel selbigen Materials jedoch unterschiedlicher Partikelgrößen, kann ein maximaler Füllgrad erreicht werden ohne eine negative Beeinflussung der Prozessparameter herbeizuführen. Das Aufzeigen eventueller Synergien steht hierbei im Fokus. Die Erschließung des Mechanismus der Erosionsresistenz bildet dabei einen zentralen Aspekt, um ein elementares Verständnis zu ermöglichen, auf dessen Basis zukünftig durch gezielte Auswahl adäquater Nanopartikel Isolationssysteme höchster Reliabilität generiert werden können.

Um einen störungsfreien Betrieb stromerzeugender Anlagen zu gewährleisten, ist neben der Resistenz gegenüber elektrisch induzierten Erosionen eine bruchmechanische Beständigkeit höchst essentiell. Die dazu notwendige Flexibilisierung der Polymermatrix erfolgt durch Inkorporation elastischer organischer Nanopartikel, wobei unterschiedliche Partikelmaterialien und -größen zum Einsatz kommen.

Der mechanische Verstärkungsmechanismus sowohl anorganischer als auch organischer Partikel soll examiniert und etwaige Synergien herausgearbeitet werden, um ein elementares Wissen zu ermöglichen, auf dessen Basis eine gezielte Konfektionierung der für die jeweilige Applikation notwendigen Bruchresistenz stattfinden kann. Durch arbiträre Einarbeitung dieser Partikelklasse können relevante physikalische Systemparameter jedoch negativ beeinflusst werden, weshalb bezüglich des Füllstoffgrades ein Kompromiss zwischen anorganischen und organischen Nanopartikel vonnöten ist. Besonders bezüglich der Erosionsresistenz geht eine Erhöhung des Füllgrades an organischen Partikel mit einer Erniedrigung des Anteiles anorganischer Füllstoffe einher. Eine Minderung des entsprechenden Parameters scheint folglich unumgänglich, zumal organische Nanopartikel keine merklichen Erosionsresistenzen aufweisen. Folglich ist es von größter Relevanz das Verhalten dieser Partikelklasse unter Teilentladungsbeanspruchung aufzuzeigen bzw. den entsprechenden Mechanismus zu offenbaren. Auf Basis der daraus resultierenden Erkenntnisse soll sich die Möglichkeit eröffnen, Systeme mit synergistisch ergänzenden organischen und anorganischen Nanopartikel in Verbund zu schalten, deren Inkorporation keinen negativen Einfluss auf die Bruch- und Erosionsresistenz des Systems nimmt.

Da unter Betriebskonditionen die entsprechenden Systeme umweltbedingten Einflüssen unterliegen, ist ebenso eine Systemevaluierung unter korrespondierenden Bedingungen notwendig, um ein Langzeitverhalten postulieren zu können und folglich eine adäquate Zuverlässigkeit und Nachhaltigkeit zu garantieren.

Letztlich soll das in der Literatur dargestellte, theoretische Verhalten dispergierter, nanopartikulärer Füllstoffe mittels Abgleich durch Vorhersagen mathematischer Modelle einer akkuraten Eruiierung unterzogen werden.

4. Experimenteller Teil

4.1 Werkstoffkomposition

4.1.1 Verwendete Materialien

Der in dieser Arbeit zum Einsatz kommende Polymerwerkstoff basiert auf dem selbigen, industriell hergestellten Hochspannungsisolatorpolymer, dessen Verwendung in stromerzeugenden Anlagen den *Status Quo* bildet. Die kommerziell verfügbare Harzkomponente Bisphenol-A-Diglycidylether bzw. Bisphenol-F-Diglycidylether wird mit der Härterkomponente Methylhexahydrophthalsäureanhydrid unter einem stöchiometrischen Verhältnis von 1-0,9 (Harz-Härter) zur Reaktion gebracht. Zur Härtungsbeschleunigung kam N,N-Dimethylbenzylamin zum Einsatz. Die anorganischen Füllstoffe wurden als kommerziell verfügbare Nanopartikelsuspensionen bezogen. Hierbei fanden in Methylethyl-Keton dispergierte Siliziumdioxid-Nanopartikel^h, welche sich in ihrer Partikelgrößenverteilung divergierten, der Firma Nissan-Chemical als auch in 2-Methoxy-1-propylacetat dispergierte Aluminiumoxid-Nanopartikelⁱ der Firma Byk-Chemical Verwendung. Organische Füllstoffe wurden als kommerziell verfügbare BADGE-Masterbatches der Firma Kaneka-Chemical bezogen. Verwendung fanden hierbei vier unterschiedliche Partikeltypen basierend auf Butadien-, Styrol-Butadien- und Siloxan-Butadien-Copolymeren mit jeweils aufgefropften Methacrylat-Hüllen^[153]. Alle Füllstoffe wiesen eine sphärische Gestalt auf.

Tabelle 3: Bezeichnung sowie physikalische Parameter verwendeter Materialien.

Bezeichnung	Abkürzung	Zustand ^a	Dichte [g cm ⁻³] ^a	Bemerkung
Bisphenol-A-Diglycidylether	BADGE	Flüssig	1,15 ^b	EÄ = 177,59 g Eq ^{-1 c}
Bisphenol-F-Diglycidylether	BFDGE	Flüssig	1,17 ^b	EÄ = 164,23 g Eq ^{-1 c}
Methylhexahydrophthalsäureanhydrid	MHHPA	Flüssig	1,14 ^b	SÄ = 168 g Eq ^{-1 b}
N,N-Dimethylbenzylamin	DMBA	Flüssig	0,9 ^b	M = 135,21 g mol ^{-1 b}
Nano-SiO ₂ -Dispersion	SiO ₂ -Disp-K	Fluide	1,0 ^b	$\omega \approx 25$ Gew.-% ^d $d_{50} = 8$ nm ^e
Nano-SiO ₂ -Dispersion	SiO ₂ -Disp-G	Fluide	1,0 ^b	$\omega \approx 30$ Gew.-% ^d $d_{50} = 15$ nm ^e
Nano-Al ₂ O ₃ -Dispersion	Al ₂ O ₃ -Disp	Fluide	1,25 ^b	$\omega \approx 30$ Gew.-% ^d $d_{50} = 20$ nm ^e
Nano-BADGE-Polymer Butadien Low-Density	CP-Bd-LD	Viskos	1,10 ^b	$\omega \approx 25$ Gew.-% ^b $d_{50} = 60 - 110$ nm ^e

^h Oberflächenmodifikation: Trimethylsilan

ⁱ Oberflächenmodifikation: Polydimethylsiloxan

Nano-BADGE-Polymer Butadien High-Density	CP-Bd-HD	Viskos	1,10 ^b	$\omega \approx 25 \text{ Gew.-%}^b$ $d_{50} = 60 - 110 \text{ nm}^e$
Nano-BADGE-Polymer Styrol-Butadien	CP-St-Bd	Viskos	1,10 ^b	$\omega \approx 25 \text{ Gew.-%}^b$ $d_{50} = 60 - 110 \text{ nm}^e$
Nano-BADGE-Polymer Siloxan-Butadien	CP-Si-Bd	Viskos	1,10 ^b	$\omega \approx 25 \text{ Gew.-%}^b$ $d_{50} = 60 - 300 \text{ nm}^e$

a bei 25 °C; b aus Sicherheitsdatenblatt; c durch Epoxidwertbestimmung determiniert; d durch thermogravimetrischen Rückstand determiniert; e manuelle Ausmessung einer Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme

4.1.2 Kompositherstellung

Unter Verwendung der Mischungsregel wurde die zur Einstellung der erwünschten Komposit-Endkonzentration an Nanofüllstoff notwendige Partikeldispersion in einem 1 L-Glasrundkolben vorgelegt und mit der korrespondierenden Menge an Harzkomponente unter Verschluss vermengt. Die transparente Basismasse erfuhr eine mindestens zwölfstündige, mäßige Agitation bei Raumtemperatur. Anschließend erfolgte mittels Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von 42 °C und einem über Membranpumpe angelegten Unterdruck von 100 mbar die Einreduktion der vermengten Komponenten. Eine quantitative Entfernung des intramateriell verbliebenden Restlösemittels konnte durch destillative Trennung realisiert werden. Die praktische Umsetzung erfolgte in zwei gekoppelten Prozessschritten. Im Ersteren wurde die kraftvoll agitierte Basismasse bei einem über Membranpumpe angelegten Unterdruck von 1 – 50 mbar mittels Ölbad auf eine Temperatur von 60 °C erhitzt, im Letzteren erfolgte unter energischer Agitation eine Absenkung des Drucks auf unter 0,5 mbar bei simultaner Erhöhung der Ölbadtemperatur auf 80 °C. Unter Verwendung einer mit Flüssigstickstoff temperierten Kühlfalle konnte das abdestillierte Lösemittel quantitativ aufgefangen werden.

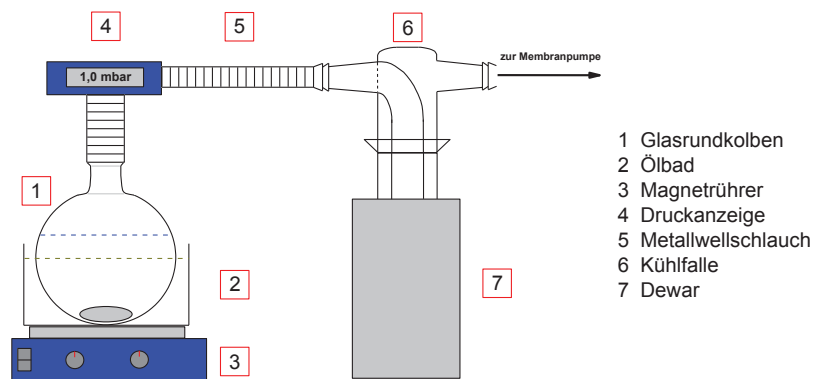


Abbildung 36: Schematischer Aufbau der Destillationsapparatur.

Nachdem die destillierte Basismasse unter Beibehaltung der letztlich genannten Prozessparameter ausreichend abkühlen konnte, erfolgte die Bestimmung des Epoxidäquivalents. Zur Wahrung einer stöchiometrisch korrekten Aushärtung der Reaktivmasse ist die Bestimmung des Epoxidäquivalents von fundamentaler Bedeutung, nach dessen Kenntnis die benötigte Menge an Härterkomponente bzw. bei organisch nanopartikulär gefüllten Werkstoffen zusätzlich die korrespondierende Menge an Masterbatch berechnet und mit der bereits vorhandenen Basismasse in einen 1 L-Dreihals-Glasrundkolben gegeben werden konnte.

Die Vermengung der Komponenten geschah unter kraftvoller Agitation mittels KPG-Rührer, wobei eine simultane 60-minütige Entgasung unter Ölbadtemperierung ($T = 55\text{ °C}$) und einem über Membranpumpe angelegten Unterdruck von 1 – 5 mbar erfolgte. In der zweiten Hälfte der Entgasung wurde eine entsprechend berechnete Menge an Beschleuniger zugegeben und analog den oben genannten Prozessparameter eingearbeitet.

Zur Generierung der zur weiteren Kompositcharakterisierung notwendigen Probekörpergeometrien kamen vortemperierte, metallische Vergussformen zum Einsatz, welche eine zusätzliche Behandlung mit einem auf Silikon basierenden Trennmittel erfuhren. Die im Ofen erfolgte Aushärtung geschah unter Verwendung eines invariablen computergesteuerten Temperaturprofils. Zu Beginn erfuhr die Reaktivmasse eine 45-minütige, isotherme Temperierung bei 85 °C bis zum Erreichen des Gelpunktes. Eine suffiziente Härtung ist nach Erreichen der Gelierung unter isothermen Bedingungen aufgrund limitierter Polymerkettenmobilität auszuschließen. Folglich wurde die Härtungstemperatur über einen Zeitraum von drei Stunden auf 150 °C angehoben. Die Auswahl eines kürzeren Temperatursteigerungszeitrahmens führe zu einer beschleunigten Polymerisation, infolgedessen es zur Ausbildung eines inhomogenen Makromolekülnetzwerks käme bzw. die sich rasant entwickelnde Wärme Temperaturfluktuationen innerhalb des Polymers und somit thermische Degradation forcieren würde^[154].

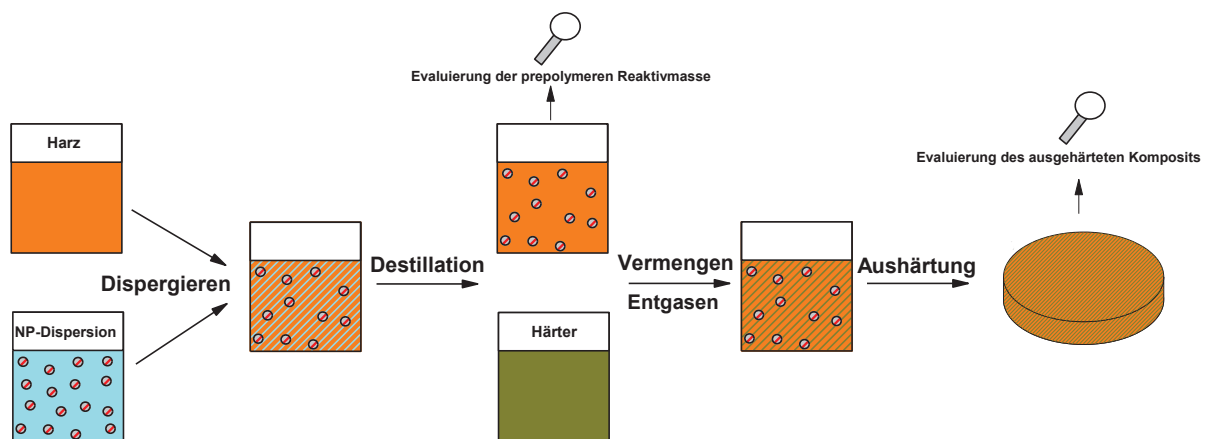


Abbildung 37: Prozessschritte zur Generierung nanopartikulär gefüllter Polymerwerkstoffe.

Nach erfolgter, zehn-stündiger Aushärtung bei 150 °C schloss sich ein 36-stündiger Abkühlvorgang an, der mit dem Erreichen der Raumtemperatur beendet wurde. Da wie unter 2.3.1.3 beschrieben die Oberfläche eines Nanopartikels in der Lage ist katalytische Eigenschaften aufzuweisen, ist der Einfluss der nanopartikulär induzierten Reaktionen mit der umgebenden prepolymeren Matrix von rigorosem Interesse. Um den Einfluss einer über- bzw. unterstöchiometrischen Härtung auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes zu illustrieren, wurden jeweils ungefüllte Harzsysteme mit veränderlichen Mengen der entsprechenden Härterkomponente vermengt. ξ charakterisiert dabei den Quotienten von Härter zu Harz und variierte im Folgenden von $\xi = 0,8^j - 1,1^k$. Sowohl die Behandlung als auch die Aushärtung dieser ungefüllten Polymere erfolgte in Anlehnung an das obig beschriebene Prozedere.

^j Entsprechend 0,8 Äquivalente MHHPA vermengt mit 1 Äquivalent BFDGE

^k Entsprechend 1,1 Äquivalente MHHPA vermengt mit 1 Äquivalent BFDGE

4.2 Kompositcharakterisierung

4.2.1 Evaluierung der prepolymeren Reaktivmasse

4.2.1.1 Rheologie

Um den Einfluss nanopartikulärer Füllstoffe auf die Verarbeitungseigenschaften der prepolymeren Reaktivmasse zu eruieren, erfolgte nach ereigneter Vermengung und Entgasung die Entnahme eines Aliquotes von ca. 12 ml. Dabei wurde bewusst eine postoperative Entnahme der benötigten Reaktivmasse gewählt, um einen degenerativen Einfluss von Inhomogenitäten und Lufteinschlüssen zu inhibieren. Die Messung der rheologischen Eigenschaften der angesetzten Vergussmassen erfolgte an einem Rotationsrheometer des Typus Rheologie® CS 10, der Firma Bohlin™. Die Ermittlung der dynamischen Viskosität geschah in Anlehnung an DIN 53019 ^[155]. Dabei wurde mittels einer C25-Anordnung nach Searle isotherm bei 60 °C scherratengesteuert in einem Bereich von $(5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^6) \text{ s}^{-1}$ gemessen. In Abbildung 37 ist der Apparaturaufbau schematisch dargestellt. Ein stumpfwinkliger, symmetrisch-koaxialer Zylinder rotiert hierbei in einem konstant temperierten Behältnis entsprechender Form. Die dynamische Viskosität wird dabei computergesteuert über die Aufzeichnung des an der Rotorachse anliegenden Drehmoments berechnet.

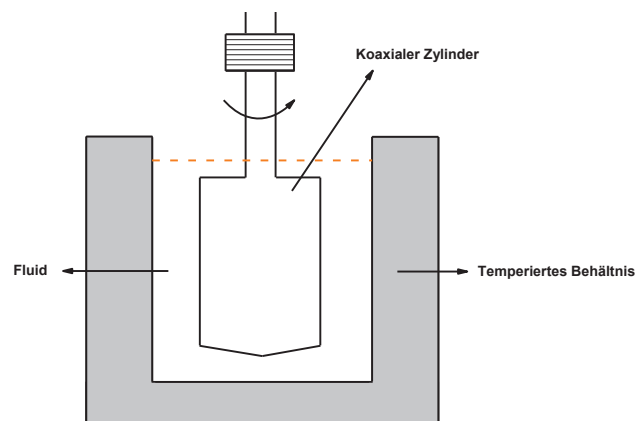


Abbildung 38: Searle-Anordnung zur Ermittlung der dynamischen Viskosität.

4.2.1.2 Thermogravimetrie

Um die Reproduzierbarkeit und Präzision der in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse zu garantieren, war die Kenntnis von Restlösemittelanteilen, als auch letztlich die Endkonzentration an Füllstoffen im Nanokomposit von elementarem Interesse. Hierzu fand das Gerät TGA Q 500® der Firma TA Instruments™ Verwendung. Prepositionell zur Aushärtung erfolgte die Untersuchung zweier Aliquots von ca. 25 mg unter einer Aufheizrate von 10 K min^{-1} ausgehend von 25 °C bis 550 °C. Zur Bestimmung des Restlösemittelanteils wurde unter Stickstoffatmosphäre der Massenverlust bei 80 °C herangezogen, welcher sich nach 30-minütiger Konstanz einstellte. Unter oxidativer Atmosphäre erfolgte die Pyrolyse der verbleibenden Probe, wobei jener Masserückstand als Füllstoffendkonzentration herangezogen wurde, welcher nach 60-minütiger Temperaturinvarianz verblieb.

Zur Evaluierung korrekt berechneter Mengen an Härungskomponenten diene in selbiger Prozedur die Pyrolyse einer bereits ausgehärteten Polymerprobe. Unter der Prämisse einer fehlerfreien Härungsmengenberechnung ist ein kohärenter Zusammenhang zwischen den Füllstoff-Endkonzentrationen der flüssigen bzw. ausgehärteten Proben verpflichtend.

4.2.1.3 Epoxidwertbestimmung

Die stöchiometrisch korrekte Polymerisation aller Härungskomponenten bedarf einer akkuraten Berechnung der entsprechend benötigten Monomermengen wofür die Kenntnis des *Epoxidwertes* zwingend notwendig ist. Der *Epoxidwert* determiniert hierbei die Menge an Funktionsäquivalenten bezogen auf 100 g Epoxidmonomer. Der reziproke Wert ist definitorisch festgelegt als das *Epoxidäquivalent*, welches die Masse an Epoxidmonomer angibt, die zum Einbringen eines Funktionsäquivalents vonnöten ist. Da die Inkorporation von Füllstoffen in die prepolymerisierte Reaktivmasse mit einer Substitution an funktionellen Gruppen einhergeht, führt die Missachtung der Epoxidwertbestimmung unweigerlich zur unkontrollierten Varianz der Härungsstöchiometrie, infolgedessen die nanopartikulär induzierten Compositeigenschaften eine Überlagerung durch die diversifizierten Polymernetzwerkeigenschaften erfahren. Die analytische Bestimmung des Epoxidwertes des Harzmonomers erfolgt in acetonischer Lösung. Nach Zugabe eines Exzesses an Tetraethylammoniumbromid erfolgte via eines DL 25 Titrators® der Firma Mettler Toledo™ die potentiometrisch kontrollierte Rücktitration mittels wässriger Perchlorsäure. Dabei vermag das intermediär generierte Bromwasserstoff mit vorhandenen Epoxidfunktionalitäten in Interaktion zu treten, infolgedessen Bromhydrin entsteht ^[156].

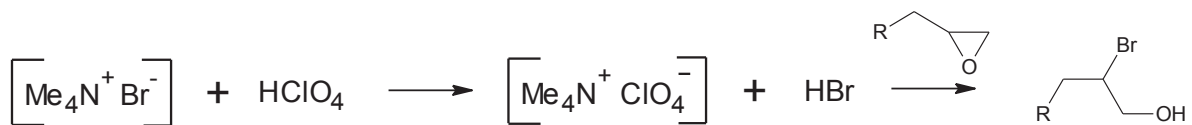


Abbildung 39: Potentiometrische Bestimmung einer Epoxidfunktionalität.

4.2.1.4 Gelzeitbestimmung

Sobald der homogenisierten prepolymerisierten Reaktivmasse der zur suffizienten Aushärtung notwendige Bedarf an Härungsbeschleuniger beigegeben wird, kommt es unter isothermen Konditionen im zeitlichen Verlauf zum exponentiellen Anstieg der Fluidviskosität. Der *Gelpunkt* determiniert hierbei die Transition der Vergussmasse vom flüssigen in einen gelierten, festen Aggregatzustand. Die *Gelzeit* gilt als Synonym für die bis zum Erreichen der Gelierung notwendige Zeitspanne, in welcher sich die Reaktivmasse im flüssigen Ausgangszustand befindet. Dabei üben sowohl die Fluidtemperatur als auch die Füllstoffkonzentration einen Einfluss auf diese Zeitspanne aus. Je höher dabei die Härungstemperatur, desto ausgeprägter das Ausmaß an brownischen Molekularbewegungen, welche die Gelierung beschleunigen. Ebenso befindet sich in einer gegebenen Volumeneinheit eines partikelgefüllten Komposits ein verminderter Anteil an Monomeren, wodurch es analog zu einer Absenkung der Gelzeit kommt. Um die adäquate Homogenisierung bzw. Entgasung der Reaktivmassen zu gewährleisten, ist eine angepasste Fluidviskosität respektive eine entsprechende bis zur Gelierung benötigte Zeitspanne essentiell.

Um den Härtingsbeschleunigeranteil als auch die Fluidtemperatur auf die vorgegebenen Prämissen abzustimmen, wurde die Gelzeit der Vergussmassen mithilfe eines Geltimers der Firma Gel Instrumente AG, Modell Gelnorm® nach DIN 16945 ermittelt ^[157].

Hierzu wurden 12 g des Prepolymers in ein Reagenzglas (1) eingewogen¹ und dieses in einem bei Härtungstemperatur thermostatisiertem Ölbad (2) fixiert. Nach Aktivierung der Stoppuhr führte ein in die Reaktivmasse eingebrachter, am Sensor (3) befestigter Aluminiummessstempel (4) eine vertikale Hubbewegung unter konstanter Krafteinwirkung durch. Nach Erreichen des Gelpunktes kam es zur Inkorporation des Messstempels in die im Reagenzglas verfestigte Polymermatrix, worauf die gesamte Probenanordnung aus dem Ölbad herausgezogen und über den Sensor der Timer (5) gestoppt wurde.

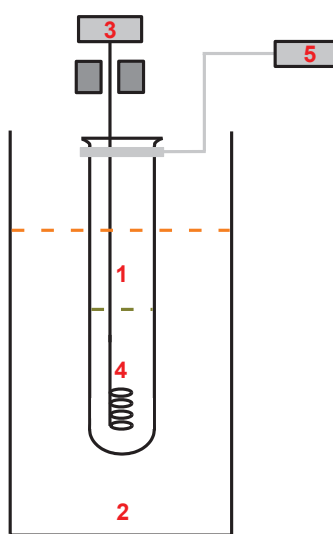


Abbildung 40: Apparativer Aufbau zur Bestimmung der Gelzeit mittels Geltimer.

4.2.1.5 Dynamische Differenzkalorimetrie

Das zur Initiierung der anionischen Polymerisation der Reaktivmasse hinzugefügte N,N-Dimethylbenzylamin dient einzig zur Beschleunigung des Härtingsfortschrittes und ist somit definitorisch nicht als Katalysatorkomponente determinierbar. Im Verlauf der Polymerisation kommt es zur kovalenten Inkorporation des Härtingsbeschleunigers in das Makromolekül, wodurch diverse physikalische Parameter wie Vernetzungsdichte, Reaktionsumsatz, Netzwerkhomogenität als auch die Reaktionsenthalpie von der Quantität der Beschleunigerkomponente abhängen. Um die Initialreaktionstemperatur als auch die Reaktionsenthalpie zu bestimmen, wurden von - mit jeweils unterschiedlichen Anteilen an Härtingsbeschleuniger - präparierten Reaktivmassen 25 mg entnommen und in verpressbaren Aluminiumtiegeln hermetisch verschlossen. Die Messung erfolgte am Gerät DSC Q 100® der Firma TA Instruments™. Unter atmosphärischen Bedingungen wurden so bei einer invariablen Aufheizrate von 10 K min^{-1} die oben genannten Parameter in Anlehnung an DIN 53765 ermittelt ^[158].

¹ Mettler Toledo, Excellence

4.2.1.6 Lagerstabilitäten

Nanopartikuläre Füllstoffe vermögen aufgrund der katalytischen Eigenschaften ihrer Oberfläche mit der umgebenden prepolymeren Matrix zu reagieren. So können Harz- als auch Härtermonomere durch physikalische bzw. chemische Interaktionen an der Partikeloberfläche adsorbiert werden. Wohingegen physikalisch adsorbierte Moleküle durch entsprechenden Eintrag an thermischer Energie resorbiert werden können, ist dies bei chemisch adsorbierten Monomeren nicht der Fall, wodurch diese im Verlauf des Härtungsprozesses zu keiner weiteren Verfügung stehen. Bei entsprechend ausgeprägten Füllgraden kann dieser grundsätzlich zu marginalisierende Effekt einen detektierbaren Einfluss auf die Härtungsstöchiometrie nehmen, wobei das Ausmaß der Interaktionen maßgebend von den an der Partikeloberfläche befindlichen funktionellen Gruppen bzw. der Oberflächenmodifizierung abhängt. Um dieses nanopartikulär induzierte Phänomen zu illustrieren, erfolgte die Inkorporation verschiedener Füllgrade an korrespondierendem Füllstoff in die Epoxidmonomermasse. Da die Verringerung des Partikeldurchmessers mit der Vergrößerung der Partikeloberfläche einhergeht, betraf die Inkorporation zwei auf Siliziumdioxid basierenden Füllstoffsystemen, welche divergente Partikelgrößendistributionen aufwiesen. Nach entsprechender Homogenisierung wurde die Versuchsmasse in einen 500 mL-Glasrundkolben gefüllt und unter Verschluss über einen Zeitraum von 42 Tagen bei einer invariablen Temperatur von 70 °C in einem Ofen gelagert. Wie unter 4.2.1.1 beschrieben erfolgten Messungen der dynamischen Viskosität innerhalb gleichmäßig getakteter Zeitintervalle.

4.2.2 Evaluierung des ausgehärteten Polymerkomposits

4.2.2.1 Dynamisch mechanische Analyse

Bei Inbetriebnahme stromerzeugender Anlagen entstehen durch die Induktion des elektrischen Stromes enorme Wärmemengen, deren Dissipation über das isolierende Polymer erfolgt. Je höher die Auslastung des Generators, desto höher die auftretende Wärme. Infolgedessen erfordert eine Leistungssteigerung der Anlage notwendigerweise ein wärmeresistentes Hochspannungsisolatorpolymersystem, dessen elektrisch isolierende als auch mechanische Eigenschaften keiner wärmeinduzierten Regression unterliegen. Diesbezüglich besitzt die Glasübergangstemperatur einen fundamentalen Charakter, da das Polymer beim Durchschreiten dieser von einem festen glasartigen Zustand in einen weichen gummiartigen Zustand übergeht. Der Glasübergangstemperatur unterliegen diverse physikalische Parameter wie thermischer Längenausdehnungskoeffizient bzw. Wärmeleitfähigkeit, deren Ausmaße in den jeweiligen Grenzen jenseits des Übergangs divergente Größenordnungen annehmen können. Kohärenter Weise ist eine ausgeprägte Glasübergangstemperatur wünschenswert, da diese das physikalische Verhalten der polymeren Isolierung als auch die maximale betriebliche Auslastung stromerzeugender Anlagen determiniert. Mittels dynamisch mechanischer Thermoanalyse erfolgte an dem Gerät DMA Q 800® der Firma TA Instruments™ die Bestimmung des T_g nach DIN EN ISO 6721-2 an Probekörpern der Geometrie 20 mm x 2 mm x 0,5 mm in einem Temperaturbereich von -25 °C bis 200 °C bei einer konstanten Aufheizrate von 5 K min⁻¹ unter sinusförmiger Torsionsbeanspruchung bei einer Frequenz von 1 Hz^[159]. Zur Auswertung wurde das Maximum des Verlustfaktors tan-δ herangezogen.

4.2.2.2 Thermomechanische Analyse

Das An- als auch Abfahren eines Generators stellen besonders kritische Momente bezüglich der Expansion der inkorporierten Materialien dar. Im Falle des Anfahrens kommt es zu einer raschen Erwärmung der metallischen stromerzeugenden Komponenten, wohingegen die polymere Hauptisolierung erst nach erfolgter Dissipation einer thermischen Erwärmung unterliegt. Da sich die Expansion der metallischen gegenüber der polymeren Komponenten besonders konträr verhält, führen Temperaturzykelvorgänge zu divergenten thermisch induzierten Volumenexpansionen der kontaktierten Komponenten, infolgedessen thermomechanische Spannung sowohl an den Kontaktflächen als auch innerhalb der polymeren Isolierung auftreten können. Aufgrund der ausgeprägten Vernetzung der Makromoleküle vermögen diese nicht die thermomechanischen Spannung durch Relaxationsprozesse zu nivellieren. Die periodisch auftretenden Indentations- bzw. Kompressionsvorgänge führen folglich zur Delamination der Isolierung und können nachhaltig betrachtet Risse innerhalb des Polymers induzieren, wodurch ein Komplettversagen der Isolierung die kausale Konsequenz darstellt. Für isotrope Materialien ist es möglich die Volumenausdehnung mittels des linearen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten zu beschreiben, welcher den Quotienten einer auf eine Ausgangslänge bezogene Längenänderung innerhalb eines festgelegten Temperaturintervalls darstellt. Hierbei wurde ein 4 mm x 4 mm x 2 mm abmessender Probekörper mit dem Gerät TMA Q 400® der Firma TA Instruments™ in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 250 °C bei einer konstanten Aufheizrate von 3 K min⁻¹ nach ISO 11359-2 untersucht^[160]. Ein mit einer Vorkraft von 0,5 N auf den Probekörper aufgebracht Quarzglasstempel detektiert hierbei die uniaxiale Längenänderung im untersuchten Temperaturbereich.

4.2.2.3 Wärmeleitfähigkeit

Aufgrund der Restriktion brownischer Molekularbewegungen erfolgt die Wärmedissipation innerhalb polymerer Werkstoffe durch Phononenausbreitung. Folglich vermögen nur gequantelte Energiebeträge in longitudinaler Richtung zur Matrix-Füllstoff Grenzfläche übertragen zu werden^[120]. Je näher ein Generator an dessen korrespondierender Leistungsgrenze betrieben wird, desto höher ist das Ausmaß an innerbetrieblich generierter Wärme. Erfolgt die Wärmedissipation durch die Isolierung in unzulänglichem Ausmaß, so besteht die Möglichkeit der thermischen Degradation bzw. der unter 4.2.2.2 beschriebenen Phänomene des Polymers. Konsequenterweise ist ein rascher Wärmeabtrag durch die polymere Hochspannungsisolierung von fundamentaler Bedeutung, um einen störungsfreien Betrieb stromerzeugender Anlagen zu gewährleisten bzw. diese bei höheren Auslastungen zu betreiben. Zur Ermittlung der spezifischen Wärmeleitfähigkeit nach ASTM 1461-01 wurden planparallele, quadratische Probekörper mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 2 mm präpariert, deren Oberfläche zur homogenen Wärmedissipation mit einer dünnen Schicht aus Graphit überzogen wurde^[161]. Als Analysegerät fand das Nanoflash 447® der Firma Netzsch™ Verwendung. Ein 1 ms andauernder Impuls einer Xenonblitzlampe sorgte für die Erwärmung der Unterseite des untersuchten Probekörpers. Ein auf die Probekörperoberseite gerichteter Infrarotdetektor misst dabei die dissipierte Wärmemenge in einem determinierten Zeitintervall. Die Wärmeleitfähigkeitsmessungen erfolgten bei Temperaturen von 25 °C, 80 °C und 135 °C.

4.2.2.4 Fourier Transform Infrarot Spektroskopie

Der Härtingsstöchiometrie bzw. der adäquaten Aushärtung kommt bei der Evaluierung der makroskopischen Eigenschaften polymerer Nanokomposite ein fundamentaler Charakter zuteil. Um einzig die nanopartikelinduzierten Phänomene zu erfassen, ist eine konsistente Härtingsstöchiometrie unabdingbar, da divergente Netzwerkeigenschaften die im Fokus stehenden Parameter superpositionieren bzw. nivellieren können. Um entsprechend eine konstante Härtingsstöchiometrie zu konfiszieren wurden infrarotspektroskopische Untersuchungen an sowohl flüssigen als auch gehärteten Systemen an dem Gerät Spectrum Two® der Firma Perkin Elmer™ durchgeführt. Unter atmosphärischen Bedingungen erfolgten jeweils vier Scans in einem Wellenzahlbereich von 4000 – 450 cm⁻¹.

4.2.2.5 Wasserauslagerung

Die in dieser Arbeit verwendeten, über den Stöber-Prozess hergestellten Nanopartikel beherbergen von Natur aus eine enorme Anzahl von an der Oberfläche befindlichen Hydroxylfunktionalitäten. Je nach Art der Oberflächenmodifikation und dem prozentualen Ausmaß der Absättigung induzieren die nanopartikulären Füllstoffe hydrophile respektive hydrophobe Eigenschaften. So vermögen die makroskopischen Eigenschaften eines polymeren Nanokomposits durch die hydrophilen Eigenschaften der Füllstoffe ebenso eine erhöhte Affinität zur Absorption von Feuchte darzubieten. Da intrasubstanziell befindliche Wassermoleküle zu eklatanten Regressionen diverser physikalischer Parameter führen, ist die Kenntnis über das Absorptionsverhalten polymerer Werkstoffe von maßgebendem Interesse, da Hochspannungsisolierungen unter Betriebskonditionen Umwelteinflüssen unterliegen. Für eine nachhaltige Systemstabilität stromerzeugender Anlagen ist es von zwingender Notwendigkeit, dass die eingesetzten polymeren Werkstoffe selbst in einem feuchten Milieu zuverlässig funktionieren.

Zur Evaluierung der Wasserabsorption wurden für den jeweiligen Füllgrad drei Probekörper konsistenter geometrischer Abmessungen von 50 mm x 20 mm x 2 mm präpariert und breitseitig poliert um identische Oberflächeneigenschaften zu gewährleisten. Nachdem diese bei einem Unterdruck von 0,05 mbar und einer Temperatur von 120 °C für 16 Stunden in einem Vakuumofen getrocknet wurden, erfolgte die Bestimmung des Referenzgewichts auf vier Nachkommastellen^m. Die anschließende Wasserauslagerung geschah in verschlossenen 50 ml Behältnissen, wobei als Medium auf 70 °C vortemperiertes, entionisiertes Wasser zum Einsatz kam. Um eine Manipulation der Messergebnisse durch Adsorption von an der Probekörperoberfläche befindlichen Luftblasen zu unterbinden, wurden die zu untersuchenden Systeme kurzzeitig in einem Ultraschallbad behandelt. Die bei 70 °C ausgelagerten Systeme unterlagen in Anlehnung an D 5229 M - 92 in regelmäßigen Intervallen einer Bestimmung der Probekörpermasse, wobei diese vor dem Wiegen mittels kontaminationsarmer Tücher getrocknet und der Mittelwert der jeweiligen drei Proben berechnet wurde^[162]. Die Beendigung der Untersuchung geschah nach dem Einstellen eines Sättigungsplateaus der Probekörpermasse, wobei diese einer erneuten Trocknung über 16 Stunden bei 0,05 mbar und 120 °C unterlagen um die Reversibilität der Absorptionsvorgänge zu evaluieren.

^m Mettler Toledo, Excellence

4.2.2.6 Zugbeanspruchung

Die durch den Generatorbetrieb generierte Wärme und der damit verbundenen Volumenausdehnung der inkorporierten Materialkomponenten nimmt besonders im Falle Metallkonduktor-Polymerisolierung exorbitant divergente Dimensionen an. Eine spannungsfreie Expansion der polymeren Hochspannungsisolierung wird durch die Fixation dieser an den Metallkonduktor restriktiert, wodurch eine polymerintrinsische Zugbelastung auftreten kann. Das insuffiziente Vermögen die intramateriell auftretenden Spannungszustände der Makromoleküle durch Relaxationsvorgänge zu nivellieren bzw. dissipieren führt vor allem bei Iteration der Expansions- respektive Kontraktionsvorgänge zur Materialdegradation durch Rissbildung und folglich zum Komplettersagen der Isolierung. Um eine fundierte Aussage über die Steifigkeit bzw. Bruchzähigkeit der untersuchten Polymerwerkstoffe treffen zu können, wurden diese nach DIN EN ISO 527 - 2 an einer Instron™ 1121/5500® geprüft ^[163]. Dabei unterlagen sechs Probekörper der Abmessungen $L_1 = 150$ mm, $L_2 = 106$ mm, $L_3 = 60$ mm, $W_1 = 20$ mm, $W_2 = 10$ mm und $B = 4$ mm einer uniaxialen Zugbelastung unter konstanter Traversengeschwindigkeit von $v_t = 1$ mm min⁻¹ bei fußseitiger Arretierung und kopfseitigem Zug in einer vertikalen Anordnung. Hierbei lässt sich im linear-elastischen Verlauf der Zugbelastung durch das ermittelte Elastizitätsmodul E_z Aussagen über die Steifigkeit und nach durchschreiten einer linear-viskoelastischen bzw. plastischen Grenze durch die Zugbruchdehnung ε_{\max} Informationen über die prozentuale Dehnung bis zum Katastrophalbruch generieren ^[152].

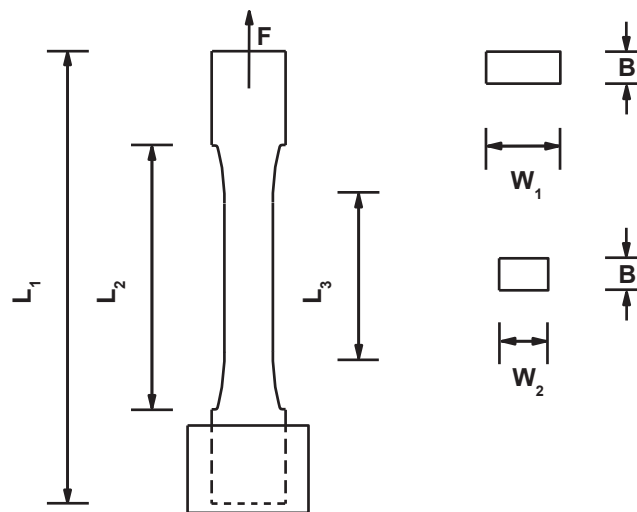


Abbildung 41: Skizze eines Schulterstabes zur Bestimmung der Zugeigenschaften.

4.2.2.7 Spannungsintensitätsfaktor und Energiefreisetzungsrate

Neben der unter 4.2.2.6 beschriebenen Materialsteifigkeit ist die Resistenz gegenüber Rissinitiierung und Rissfortschritt von progressivem Interesse bzw. fundamentaler Bedeutung. Die Rissinitiierungsresistenz wird dabei durch den kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} wiedergegeben. Im Zuge der Charakterisierung der Rissinitiierungsresistenz bedient man sich der Faktorisierung des Spannungsfeldes an der Spitze eines unendlich scharfen Risses.

Dieses Feld ergibt sich aus dem Produkt der angelegten äußeren Nennspannung σ_n und der Wurzel der Risslänge a nach:

$$K = \sigma_n \sqrt{a} \quad (4.1)$$

Bei Probekörpern endlicher Dimension ist eine zusätzlich eingebrachte Funktion f vonnöten, welche den Geometriefaktor und die Risslänge in fusionierter Form wiedergibt:

$$K = \frac{Ff(a/W)}{B\sqrt{W}} \quad (4.2)$$

Hierbei steht F für die angelegte äußere Kraft, a für die Risslänge, W gilt der Probenbreite und B der Probendicke. Der kritische Spannungsintensitätsfaktor besitzt die Einheit $[\text{MPa m}^{0,5}]$ und stellt einen materialspezifischen Kennwert dar, dessen Überschreitung das Auftreten von instabilen Katastrophalrissverläufen nach sich zieht. Zur Beurteilung des Rissfortschrittes dient die kritische Energiefreisetzungsrate G_{1c} , welche die Einheit $[\text{J m}^{-2}]$ besitzt. Unter äußerer Belastung vermag eine polymere Matrix den Energieeintrag elastisch durch Deformation der Makromoleküle zu speichern. Übersteigt - in Analogie zum kritischen Spannungsintensitätsfaktor - die auferzwungene Kraft den materialspezifischen Kennwert G_{1c} , so kommt es zur Dissipation der akkumulierten intramateriell gespeicherten Energie durch Ausbildung neuer Bruchflächen unter Risspropagation. Die Energiefreisetzungsrate berechnet sich nach:

$$G = -\frac{1}{B} \frac{dU}{da} = -\frac{F^2}{2B} \frac{dC}{da} = \frac{U}{BW\phi} \quad (4.3)$$

Hierbei steht U für die gesamte Verformungsenergie, B bzw. W für die Probendicke respektive Probenbreite, a stellt die Risslänge dar, C beschreibt die Probennachgiebigkeit, F die Bruchkraft und ϕ stellt den Geometriefaktor dar. Beide Kennwerte sind unter der Prämisse einer linear elastischen Beanspruchung überführbar, da Elastizitätsmodul, Bruchspannung und Bruchenergie in diesem Fall eine mathematische Abhängigkeit aufweisen. So lässt sich die Energiefreisetzungsrate mittels der Kenntnis sowohl des Elastizitätsmoduls als auch des Spannungsintensitätsfaktor wie folgt berechnen:

$$G = \frac{K_{1c}^2}{E} (1 - \nu^2) \quad (4.4)$$

Hierbei steht ν für die materialspezifische Querkontraktionszahl, welche bereits literarisch determiniert vorliegt und Epoxidharze mit einem dimensionslosen Wert von 0,3 definiert ^[164, 165]. Zur Ermittlung beider Kennwerte nach ASTM D 5045 - 99 bzw. ASTM E 399 – 90 wurden fünf Probekörper mit den Abmessungen $L = 80 \text{ mm}$, $B = 34 \text{ mm}$, Kerbseitenbreite $K_b = 17 \text{ mm}$ und $d = 4 \text{ mm}$ in einer speziellen Vergussform hergestellt, welche die Möglichkeit darbietet die Probekörper mit zentral eingebrachter Kerbe mit einem Winkel von 60° , einer Tiefe von $0,8 \text{ mm}$ und einer Kerbrestdicke von $a = 3,2 \text{ mm}$ zu generieren ^[166, 167]. Nach der Entnahme der polymeren Probekörper unterlagen diese dem stirnseitigen Eintrag eines kerbmittigen, durch Diamanttrennscheibe verursachten Spalts mit den Abmessungen $L = 4 \text{ mm}$ und $B = 0,5 \text{ mm}$.

An einer Zwick/Roell™ Zwicki® Z 2.5 TN wurden diese einer 4-Punktprüfung mit beweglichen Doppelkugelstempelköpfen ($2 \times \varnothing 3 \text{ mm}$) und einer Auflagestützweite von 26,5 mm mit $\varnothing 5 \text{ mm}$ unterworfen. Bei initialer Kraftbelastung erfolgt - verursacht durch den eingebrachten Sägespalt - die Ausbildung eines scharfen Primärrisses, welcher entlang der als Sollbruchstelle fungierenden Kerbe unter einer Prüfgeschwindigkeit von $0,5 \text{ mm min}^{-1}$ propagiert und im Katastrophalbruch des Probekörpers mündet^[152].

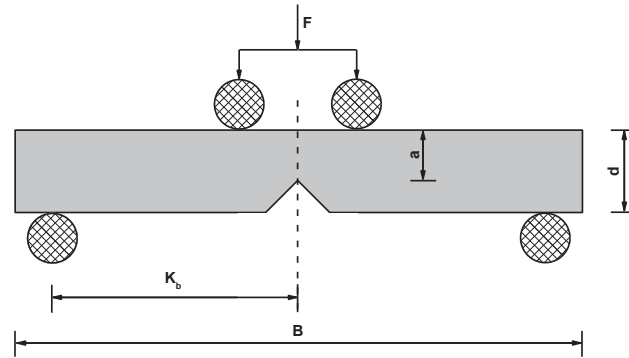


Abbildung 42: Double-Torsion Prüfanordnung zur Ermittlung von K_{Ic} und G_{Ic} .

4.2.2.8 Dielektrischer Verlustfaktor und Permittivität

In Anlehnung an DIN VDE 0303 – 4 fand die Ermittlung des Verlustfaktors als auch der Permittivitätszahl an quadatischen Probekörpern mit der Kantenlänge $a = 80 \text{ mm}$ und einer gemittelten Dicke von $d = 2 \text{ mm}$ unter Normalbedingungen statt^[168]. Auf die zuvor beidseitig mit einer E. Wolters Joke E 300® Poliermaschine geglätteten Composite wurde jeweils zentral eine leitfähige Suspension aus in Xylol dispergierten Graphit in quadratischer Geometrie mit einer Kantenlänge von $a_E = 35 \text{ mm}$ aufgebracht und nach erfolgter Trocknung bei 25°C über 3 h mit einem leitfähigen Kupferband verklebt, welches dem apparativen Anschluss über Krokodilklemmen dienen soll. Unter einer Effektivspannung von 1,5 kV und einer Frequenz von 50 Hz konnte mittels Scheringbrücke die Kapazität C_x des zu untersuchenden Dielektrikums ermittelt werden. Gleichung 4.5 diente hierbei der Berechnung der jeweiligen Permittivitätszahl.

$$\varepsilon = \frac{dC_x}{a_e^2 \varepsilon_0} \quad (4.5)$$

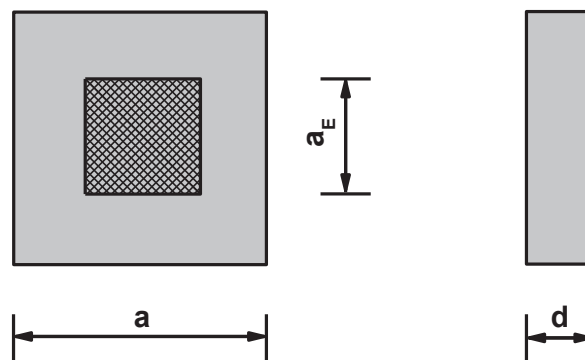


Abbildung 43: Apparativer Aufbau und Skizze der polymeren Werkstoffplatte zur Ermittlung der Permittivität bzw. des Verlustfaktors.

4.2.2.9 Oberflächenerosion

Tangential beanspruchte Areale einer polymeren Hochspannungsisolierung unterliegen enormen elektrischen Belastungen. Eine ausgeprägte Werkstoffdegradation tritt vor allem beim Aufeinandertreffen dreier Materialien unterschiedlicher Permittivitätszahlen auf, weshalb dieses Areal als *Tripel-Punkt* definitorisch festgehalten wird. Im Falle einer radial abhebenden Elektrode kommt es im Zwickel zwischen dieser und der Isolierplatte zu Feldverdrängungsphänomenen, welche die polymere Isolierung einer intensivierten normal gerichteten elektrischen Beanspruchung unterziehen. Weist das Zwickelmedium eine geringe Permittivität auf, wie dies im Falle von atmosphärischer Luft ist, vermögen bereits bei verhältnismäßig niedrigen Spannungen Teilentladungen zu zünden, welche bei Spannungserhöhung zu Gleitentladungen über die gesamte Isolierungsfläche ausarten können. Abbildung 44 gibt die sogenannte Gleitanordnung qualitativ wieder.

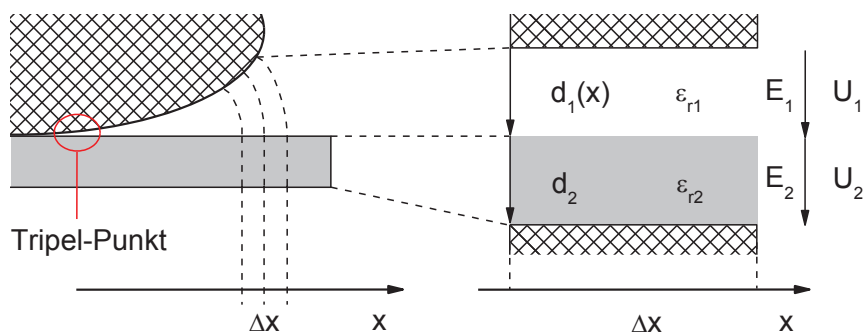


Abbildung 44: Gleitanordnung mit Tripelpunkt (links) und Ausschnitt der quergeschichteten Dielektrika (rechts), modifiziert nach [110].

Gleichung 4.6 bietet die Möglichkeit einer mathematischen Abschätzung der Teilentladungseinsetzspannung in Abhängigkeit des Zwickelabstands. Trivialisierender Weise kommt es hierbei unter der Annahme eines quer geschichteten Dielektrikums divergenter Permittivitäten zur Beschreibung eines näherungsweise homogenen elektrischen Feldes^[110].

$$E_1(d_1) = \frac{U}{d_1 + d_2 \frac{\epsilon_{r1}}{\epsilon_{r2}}} \quad (4.6)$$

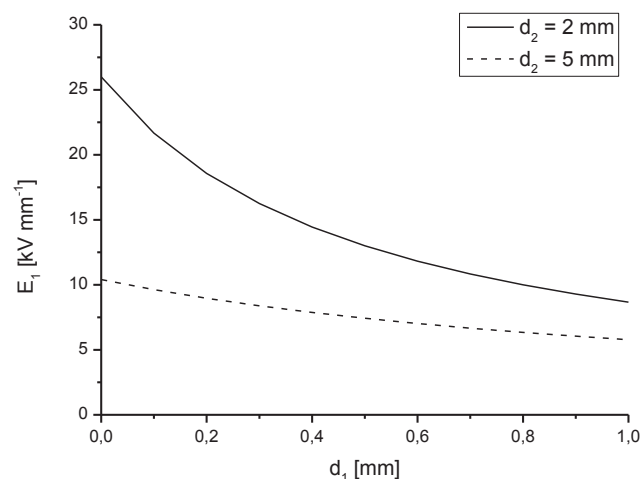


Abbildung 45: Zwickelfeldstärke als Funktion der Spaltweite.

Zur Evaluierung der Oberflächenerosion mittels Gleitanordnung unter Normbedingungen wurden zur Generierung eines Datenpunktes jeweils drei quadratische Polymerplatten mit der Kantenlänge $a = 65 \text{ mm}$ und einer Dicke von $d = 2 \text{ mm}$ präpariert und im Zuge der Messsensitivitätserhöhung beidseitig poliertⁿ. In Anlehnung an IEC 60343 erfolgte die 240 h andauernde Erosion bei einer Wechselspannung von 50 Hz unter einer Feldstärke von $6,5 \text{ kV mm}^{-1}$ [169]. Ein Edelstahlzylinder mit einem Durchmesser von $d_E = 6 \text{ mm}$ diente hierbei als Elektrode, dessen zentrale Probekörperfixierung über den Deckel eines aufgeklebten PMMA-Ringes erfolgte. Durch einen Elektrodenkantenradius von R_1 wurden gezielte Feldstärkeüberhöhungen im Zwickel forciert, welche eine beschleunigte Erosion nach sich zogen.

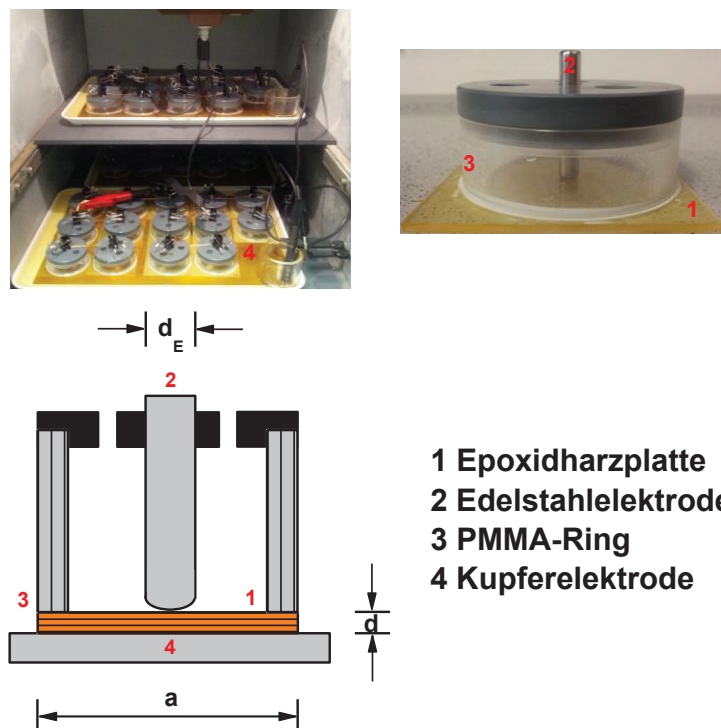


Abbildung 46: Töplersche Gleitanordnung zur Evaluierung der Oberflächenerosion.

4.2.2.10 Lasertriangulation

Zur Bestimmung der maximalen Erosionstiefe als auch dem akkumulierten Erosionsvolumen der unter 4.2.2.9 beschriebenen erodierten Epoxidharzplatten wurden diese an dem Gerät CyberScan Vantage® der Firma Cyber Technologies™ mittels Lasertriangulationsmessmethodik evaluiert. Das sich direkt unter der Edelstahlelektrode befindliche unerodierte Polymerareal diente als Referenz. Hierzu wurde das $10 \times 10 \text{ mm}^2$ große Referenzareal mit einer x- bzw. y-seitigen Schrittweite von $20 \mu\text{m}$ abgefahren. Der bei einer Wellenlänge von 670 nm agierende Laserstrahl generierte durch Mittelwertbildung aus zwei detektierten Messwerten den jeweiligen Datenpunkt.

ⁿ E. Wolters Joke, E 300®

4.2.2.11 Rasterelektronenmikroskopie

Um polymere Nanokomposite gezielt für die korrespondierende Applikation zu konfektionieren, ist die Eruiierung der nanopartikulär induzierten Bruchresistenzkomparation vonnöten. Von zentralem Interesse ist hierbei das divergente Verhalten der Füllstoffe unter mechanischer Belastung. Erst bei Kenntnis des Einflusses der Nanopartikelgröße bzw. Nanopartikelnatur ist die Möglichkeit eines synergistischen Verbunds gegeben. Zu diesem Zwecke erfolgten topographische Untersuchungen mittels dem Rasterelektronenmikroskop S-4800® der Firma Hitachi™. Dabei wurden die Bruchoberflächen von in den jeweiligen Messmethodiken gebrochenen Nanokompositen einer präzisieren Evaluierung unterzogen. Des Weiteren erfolgten ebenso topographische Analysen der Partikeldispersionen, welche in stark diluierter Form auf eine Waferoberfläche aufgetragen wurden. Sämtliche Proben unterlagen keiner pre-operativen Oberflächenbehandlung.

4.2.2.12 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Möglichkeit intrinsischer bzw. intermaterieller Analysen ist mittels topographischer Untersuchungen nicht gegeben. Hierzu bedarf es der Transmissionselektronenmikroskopie welche, unter der Prämisse hinreichend kleindimensionierter Probekörperdicken, das zu eruiierende Material durch einen fokussierten Elektronenstrahl zu durchdringen vermag, wobei das entstehende Interferenzmuster zur Visualisierung dient. In diesem Zuge wurden die von Interesse behafteten polymeren Probekörper in einem ersten Schritt mit dem Gerät Ultra Trim® der Firma Reichert-Jung™ endseitig in eine konisch-pyramidale Form mit einer Grundfläche von 200 µm gebracht. Unter Verwendung des Mikrotoms Ultracut® der Firma Reichert-Jung™ konnten mittels Diamantmesser Polymerschnitte entsprechender Dimensionen konfektioniert werden, deren laterale Ausmaße zwischen 30 – 50 nm betrugen. Mehrere solcher Polymerschnitte wurden in entionisierten Wasser aufgefangen und abschließend auf ein als Substrat fungierendes Kupfernetz[°] positioniert. Als Transmissionselektronenmikroskop kam das Gerät CM 200 ® der Firma Phillips™ zum Einsatz wobei mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 200 kV und einer Punktauflösung von 0,19 nm gemessen wurde.

[°] Athene, G 204, 3,05 mm

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Prepolymeres Fluid

5.1.1 Partikelsysteme

Zur Evaluierung sämtlicher nanopartikulär induzierter Phänomene polymerer Werkstoffe ist die Kenntnis des Medianwertes^p d_{50} von konstitutivem Interesse. Zu diesem Zwecke wurden TEM-Aufnahmen an bereits gehärteten Polymerwerkstoffen getätigt und anschließend über eine Analysesoftware der korrespondierende Durchmesser von 100 Partikel ausgemessen. Abbildung 47 gibt die ermittelten Medianwerte der Partikelsysteme mit den dazugehörigen REM-Aufnahmen wieder.

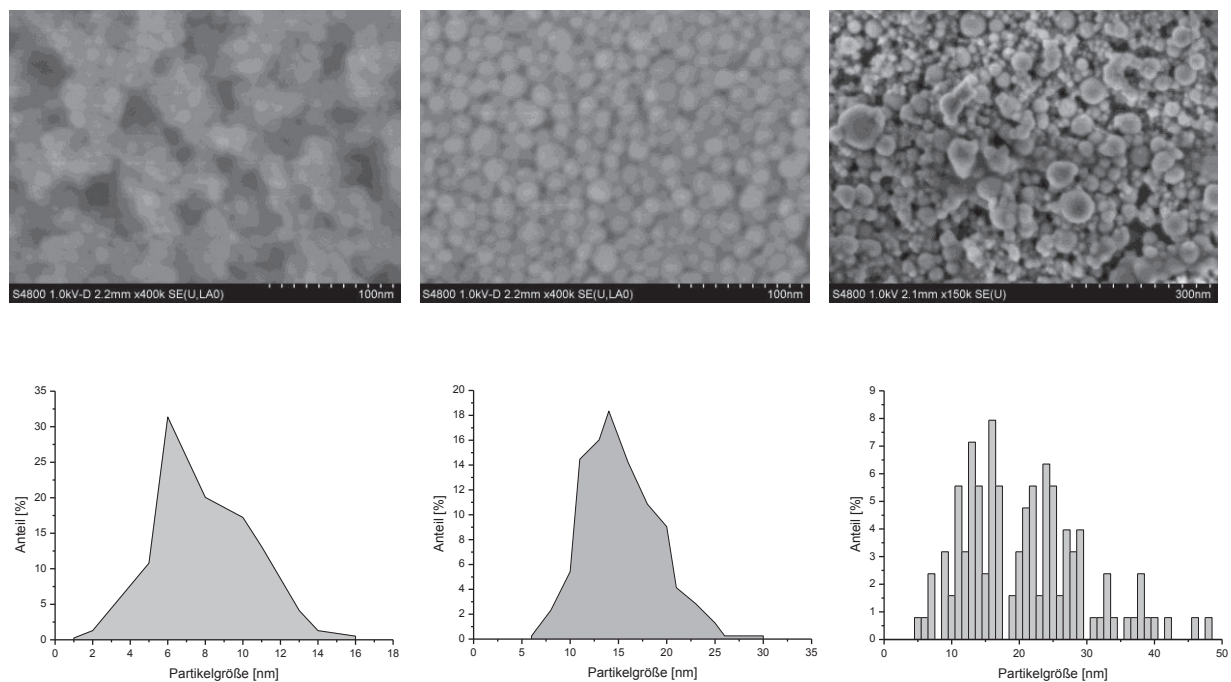


Abbildung 47: REM-Aufnahmen der Partikeldispersionen (oben) und ermittelte Medianwerte (unten) von Siliziumdioxid (links u. mittig) und Aluminiumoxid (rechts).

Die ermittelten Medianwerte der Partikeldispersionen sind folglich 8 nm bzw. 15 nm für die Siliziumdioxidsysteme und 20 nm für das Aluminiumoxidsystem. Ein prägnanter Befund ist hierbei die Divergenz der Partikelgrößendistributionen. Während die beiden Siliziumdioxidsysteme eine jeweils sehr komparable Distribution aufweisen, ist diese im Falle von Aluminiumoxid eher heterogen geartet. In der REM-Aufnahme des Aluminiumoxidsystems sind besonders größere Partikel mit Durchmesser von bis zu > 100 nm zu erkennen, wenngleich diese auch nur zu geringen prozentualen Anteilen vorhanden sind. Annähernd alle Partikel der verwendeten Dispersion weisen invariable Proportionen sphärischer Struktur auf. Markant ist jedoch das Ausmaß an Agglomeratbildung, welches im Falle der Aluminiumoxidpartikel keineswegs marginal ausgeprägt ist.

^p 50 % der Partikel sind dabei jeweils kleiner bzw. größer als der angegebene Wert

Dieser Umstand findet in der chemischen Modifikation der Partikeloberfläche seine Kausalität. Diskrepanzen bezüglich der sphärischen Geometrie der Partikel resultieren in einem divergenten Aspektverhältnis, welches von maßgebendem Einfluss für die Determination von Matrix-Füllstoff Interaktionen ist. Zur akkuraten Evaluierung nanopartikulär induzierter Phänomene ist folglich eine konsistente Partikelgeometrie gepaart mit einer homogenen Größendistribution vonnöten, da heterogene Füllstoffsysteme einer intrinsischen Superpositionierung durch Matrix-Füllstoff Interaktionen unterliegen. Konträr dazu verringern Agglomerate das Aspektverhältnis und nivellieren somit den Benefit der enormen spezifischen Oberfläche nanopartikulärer Systeme, womit eine Restriktion von gewünschten Profileigenschaften polymerer Werkstoffe einhergeht.

5.1.2 Rheologie

Die Viskosität der nanopartikulär gefüllten Epoxidharzmasse ist ein unscheinbarer Parameter, welcher jedoch einen fundamentalen Einfluss auf sämtliche auf makroskopischer Ebene dargebotenen Werkstoffeigenschaften ausübt. Die Substitution an Epoxidharzmonomere durch anorganische Partikel geht mit einer Erhöhung der Fluidviskosität einher. Je höher dabei die Viskosität, desto problematischer ist die Homogenisierung der prepolymeren Reaktivmasse, wobei dies im suboptimalsten Fall zu einer heterogenen Dispersion bzw. zu gasgefüllten Hohlräumen und Lunker innerhalb des Werkstoffes führen kann. Entsprechend ist für eine adäquate Verarbeitung als auch für die Präzision der letztlich angestrebten Profileigenschaften eine niedrige Viskosität wünschenswert.

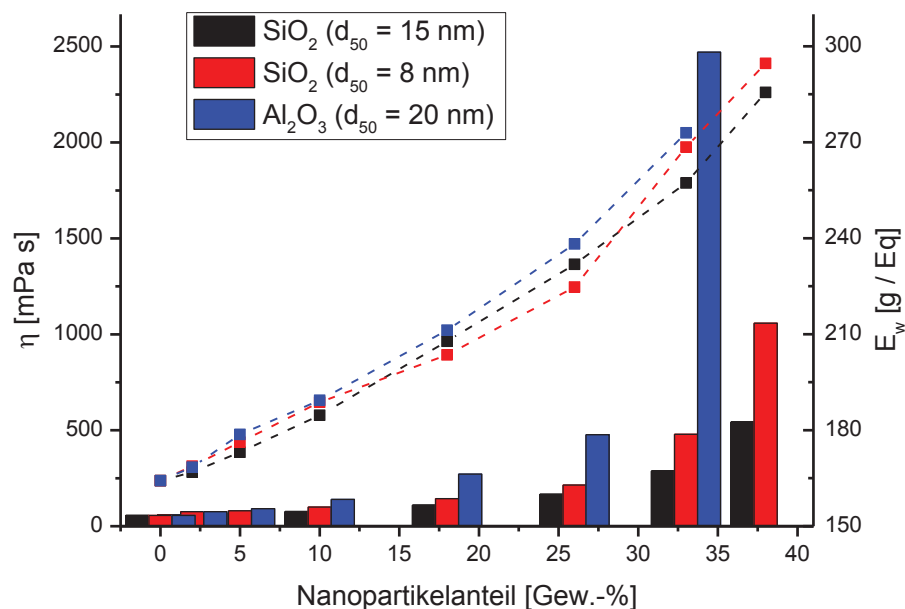


Abbildung 48: Dynamische Viskositäten (Punkte) und korrespondierende Epoxidäquivalentwerte (Balken) von BFDGE-Partikelsystemen mit veränderlichen Füllstoffgewichtsanteilen an anorganischen Nanopartikel.

Bei detaillierter Betrachtung der Trendverläufe manifestieren sich eklatante Differenzen im Verhalten der Füllstoffspezies. Bis zu einem Partikelanteil von ca. 17,5 Gew.-% folgen - bedingt durch die konsistenten Inkremente - sowohl die dynamische Viskosität als auch das Epoxidäquivalent einem linearen Verlauf. Im Falle der 8 nm großen Siliziumdioxidpartikel ist die Diskrepanz der Kurvensteigungen ab einem Füllstoffanteil von 25 Gew.-% sehr prägnant.

Eine Ursache hierfür findet sich im interpartikulären Abstand wieder, welcher umso niedriger wird, je höher der Gewichtsanteil an Nanopartikel im prepolymeren Fluid. Unterschreitet dieser Abstand eine gewisse Distanz, vermögen die Partikel durch attraktive Wechselwirkungen zu interagieren, deren akkumuliertes Ausmaß zur Viskositätssteigerung führt. Die dynamischen Viskositäten der Aluminiumoxidsysteme sind konsistent von höherer Wertigkeit als die jeweiligen Siliziumdioxidspezies. Ebenso ist hierbei ab einem Füllstoffanteil von 25 Gew.-% eine Steigerung sowohl der dynamischen Viskosität als auch des Epoxidäquivalents vernehmbar, welche jedoch von solch flagrantem Ausmaß ist, dass die Ermittlung des abschließenden Datenpunktes bei 37,5 Gew.-% unmöglich erschien. Besonders hervorstechend ist das unverhältnismäßige Inkrement des Epoxidäquivalents zwischen 25 Gew.-% und 32,5 Gew.-%. Eine solche Diskrepanz vom linearen Kurvenverlauf ist mit Polymerisierungsphänomenen zwischen Füllstoff und Matrix begründbar. Da zur Evaluierung der prepolymeren Fluide verhältnismäßig große Ansätze präpariert wurden, waren zur Destillation des Lösemittels entsprechend erhöhte Temperaturen vonnöten, welche die Vorpolymerisierung des nanopartikulär gefüllten Epoxidharzes katalysierten. Fundiert wird diese Hypothese durch die Tatsache, dass die Siliziumdioxidspezies im Verhältnis zu Aluminiumoxid sehr diskrete Epoxidäquivalentwerte aufweisen. Die auf der Oberfläche der Siliziumdioxidpartikel befindlichen Trimethylsilanfunktionalitäten bilden sterisch anspruchsvolle Barrieren, welche die Diffusion der Epoxidharzmonomere an besagte Oberfläche unterbinden. Die auf der Oberfläche der Aluminiumoxidpartikel befindlichen Polydimethylsiloxanketten sind von linearer Struktur und vermögen somit die Füllstoffoberfläche insuffizient zu passivieren. Die konträre Position der 15 nm großen Siliziumdioxidspezies ist zum einen mit der beschriebenen Oberflächemodifikation begründbar als auch mit der Tatsache, dass diese Partikel um den Faktor 2 größer sind als ihre kleineren Analoge. Infolgedessen sind, aufgrund der deutlich kleineren spezifischen Oberfläche, die interpartikulären Wechselwirkungen selbst bei höheren Füllstoffanteilen von geringerem Ausmaß, wodurch der Einfluss auf die Viskositäts- bzw. Epoxidäquivalentsteigerung marginaler ausfällt.

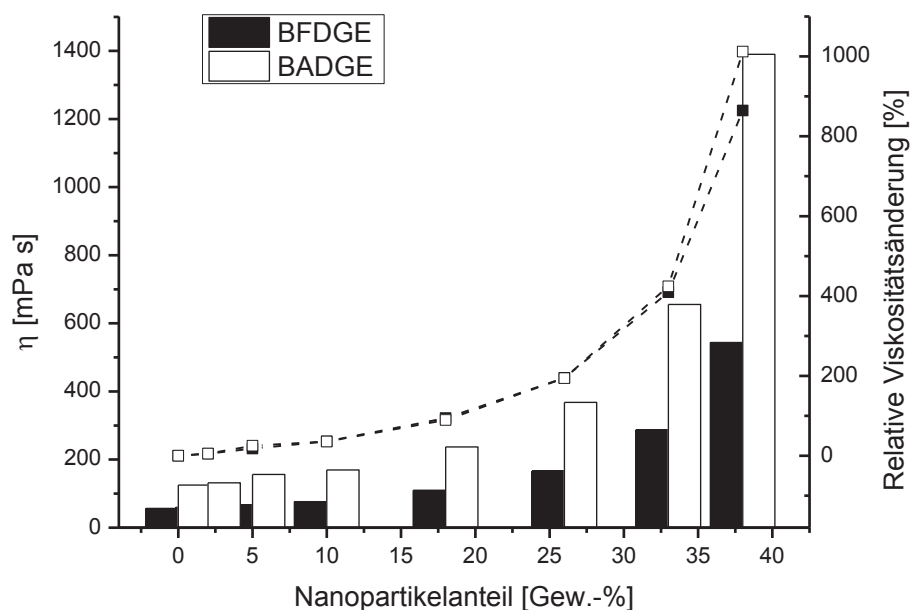


Abbildung 49: Dynamische Viskositäten (Punkte) und korrespondierende relative Viskositätsänderungen (Balken) von BFDGE- bzw. BADGE-Partikelsystemen mit veränderlichen Füllstoffgewichtsanteilen an SiO_2 ($d_{50} = 15$ nm).

Der Einfluss der nanopartikulär induzierten und thermisch katalysierten Vorpolymerisierung ist beim Kontrastieren von identisch gefüllten^q Epoxidharzsystemen auf Basis von Bisphenol-A respektive Bisphenol-F ebenso detektierbar. Beide Epoxidharzmonomere unterscheiden sich lediglich in der Präsenz zweier Methylgruppen, welche sich im Falle der Bisphenol-A Komponente an dem die aromatischen Phenylringe überbrückenden Kohlenstoffatom befinden. Infolgedessen ist die Ausgangsviskosität des Bisphenol-A Systems gegenüber der Bisphenol-F Komponente leicht erhöht, wobei die korrespondierende relative Viskositätsänderung bei beiden Systemen bis zu einem Füllstoffanteil von 32,5 Gew.-% einen nahezu identischen Verlauf annimmt.

Kommt es nun, aufgrund der enorm gestiegenen Viskosität und den damit verbundenen destillativ notwendigen Temperaturen, zu einer Vorpolymerisation zwischen Füllstoff und Epoxidharzmonomer bzw. zur Homopolymerisation der Epoxidharzmonomere untereinander, so sollten die dadurch entstandenen oligomeren Molekülketten eine höhere Nahordnung annehmen. Folglich sollten vor allem im Falle der Bisphenol-A Komponente die in den starren Molekülketten befindlichen Methylgruppen durch die geringere intermolekulare Distanz ein gesteigertes Ausmaß an Interaktion hervorbringen, welches die Viskosität dieser gegenüber der Bisphenol-F Komponente unverhältnismäßig steigert. Dieser Umstand kann aus Abbildung 49 tatsächlich entnommen werden, weshalb die Homo- als auch Vorpolymerisierung ein durchaus präsent Phänomen darstellt und in simultaner Weise die katalytische Oberflächenaktivität der betrachteten Partikel substantiiert. Abbildung 50 gibt die ermittelten Werte der dynamischen Viskositäten bzw. der Epoxidäquivalentwerte von in Verbund geschalteten Siliziumdioxidnanopartikel divergenter Medianwerte wieder, welche in einer Bisphenol-F Matrix bei veränderlichen Gewichtsanteilen dispergiert wurden. Der Verlauf des Epoxidäquivalents kann im Rahmen der Messgenauigkeit als konstant betrachtet werden, welches mit den Erkenntnissen der monomodalen Siliziumdioxidsysteme koinzidiert. Lediglich im Verlauf der dynamischen Viskositäten lassen sich infinitesimale Differenzen detektieren. Ausgehend von einem System, welches nur 8 nm große SiO₂-Partikel beherbergt, lässt sich ein diskreter Anstieg der dynamischen Viskosität verzeichnen, sobald es zur Substitution der vorhandenen Partikel durch entsprechende Gewichtsanteile an Nanopartikel derselben Spezies jedoch größerer Medianwerte kommt. Durch die divergenten Größenverteilungen der Füllstoffe kann eine höhere Packungsdichte erzielt werden, da sich die kleineren Partikel in den Zwickeln der größeren Analoge zu platzieren vermögen. Zwar wird dadurch in den Zwickeln befindliches freies Polymervolumen verdrängt, wodurch das gesamte Fluid eine Dilution erfährt, jedoch geht dieser Umstand konsequenterweise mit einer Verringerung des interpartikulären Abstands einher, wodurch das Ausmaß der attraktiven Wechselwirkungen der Partikel untereinander in dezenter Weise zu tragen kommt.

Erst ab einem Verhältnis von 8 nm zu 15 nm großen SiO₂-Partikel von 75 Gew.-% zu 25 Gew.-% vermag die gesteigerte Packungsdichte ein solches Ausmaß anzunehmen, dass das dadurch freigesetzte Polymervolumen die interpartikulären Wechselwirkungen superpositioniert und es zu einer minimalen Dilution des Fluids kommt. Letztlich nimmt die dynamische Viskosität bei vollständiger Substitution der kleineren Siliziumdioxidpartikel durch ihre größeren Analoge den korrespondierenden Wert dieser an. Aufgrund der kleineren spezifischen Oberfläche der 15 nm großen SiO₂-Partikel ist folglich der Wert der dynamischen Viskosität von geringerem Betrag.

^q SiO₂ d_{50} = 15 nm

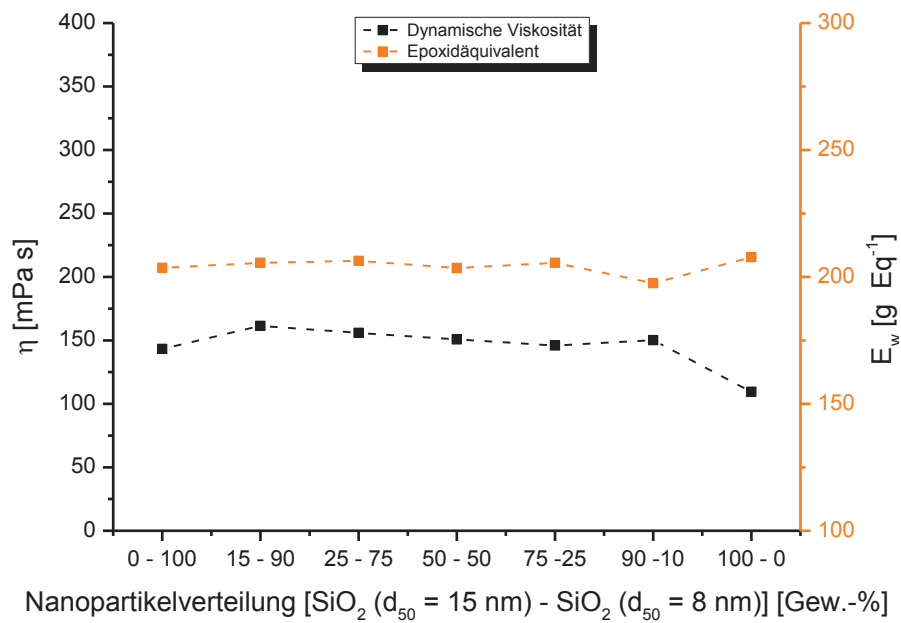
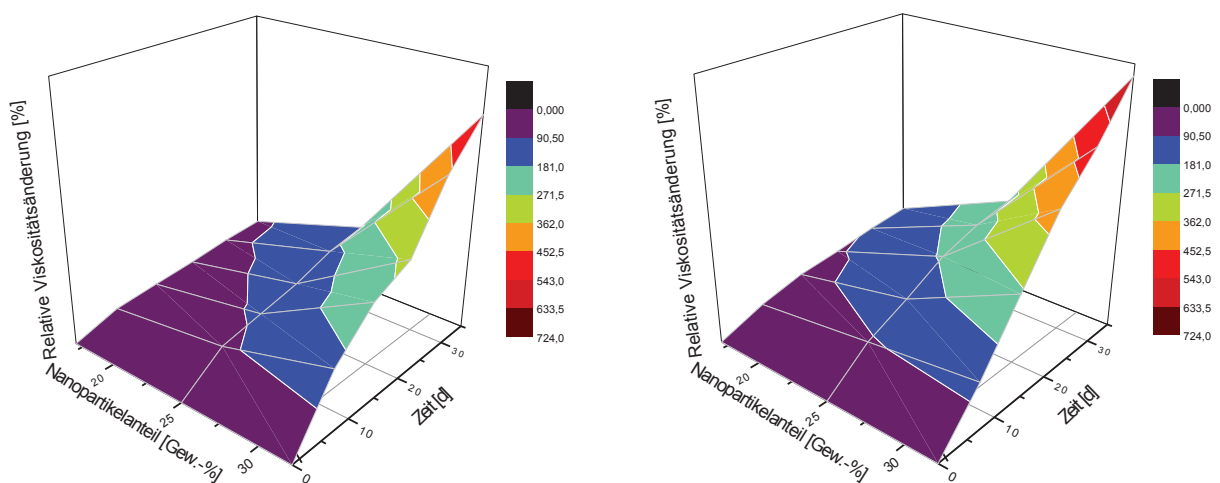


Abbildung 50: Dynamische Viskositäten bi-modal (10 Gew.-%) gefüllter Bisphenol-F Systeme und korrespondierender Epoxidäquivalentwerte.

5.1.3 Lagerstabilitäten

Um den singulären Einfluss der nanopartikulär induzierten Vorpolymerisierung bzw. der thermisch katalysierten Homopolymerisation zu evaluieren, wurden wie unter 4.2.1.6 die Lagerstabilitäten gemessen. Von Interesse ist hierbei die relative Änderung der dynamischen Viskosität respektive des Epoxidäquivalents bei invariablen Füllstoffanteilen, wobei eine Kollation von divergenten Füllstoffanteilen untereinander getätigt wurde.



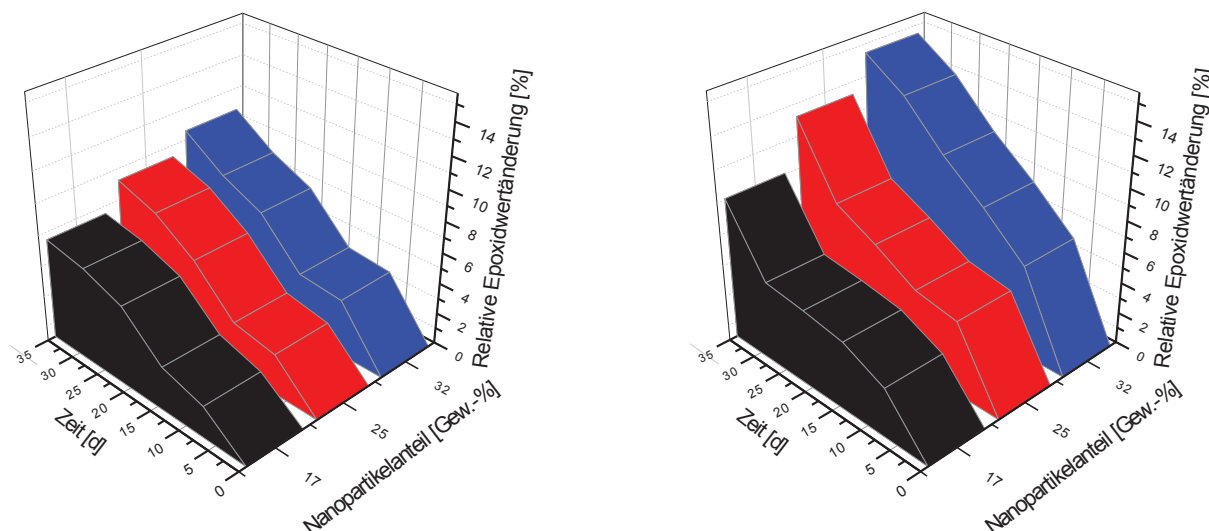


Abbildung 51: Relative Änderung der dynamischen Viskosität (oben) bzw. des Epoxidäquivalents (unten) von BFDGE-Systemen gefüllt mit veränderlichen Füllstoffanteilen an SiO_2 – 8 nm (rechte Spalte) und SiO_2 – 15 nm (linke Spalte).

In erster Instanz sind verschiedene die dynamische Viskosität beeinflussende Aspekte ersichtlich. Je höher hierbei der Anteil an nanopartikulärem Füllstoff bzw. je länger die Lagerungszeit unter isothermen Bedingungen, desto ausgeprägter ist die relative Änderung der dynamischen Viskosität. Würde die Komparation dieser lediglich durch thermisch induzierte Homopolymerisierung der Epoxidharzmonomere aufgrund vorhandener Hydroxidfunktionalitäten verursacht werden, so müssten die graphischen Verläufe der Datenpunkte beider Systeme konsistent sein, welches aus Abbildung 51 klar ersichtlich nicht zutreffend ist. Kohärenter Weise sind demnach Reaktionen zwischen der Partikeloberfläche und den Epoxidharzmonomeren die signifikanteren Ursachen hierfür. Eine Substantiierung findet diese Theorie dadurch, dass das mit 8 nm großen Siliziumdioxidpartikel gefüllte System größere Inkremente aufweist, als dies im Falle der mit 15 nm gefüllten Epoxidharze. Aufgrund der enorm größeren spezifischen Oberfläche der kleineren Nanopartikel ist dies auch die zu erwartende Konsequenz, da hierbei ein gesteigerter Volumenanteil an Partikeloberfläche vorhanden ist, welcher in Interaktion mit den Epoxidharzmonomeren treten kann. Die kovalente Verknüpfung beider Spezies erfolgt dabei durch die nukleophile Öffnung der im Epoxidharzmonomer vorhandenen Oxiranfunktionalität, durch an der Partikeloberfläche befindliche Amin- bzw. Hydroxylfunktionalitäten. Der prägnante Verlauf der relativen Epoxidäquivalentsteigerung der mit 8 nm gefüllten Epoxidharzsysteme fundiert hierbei das Auftreten solcher nukleophiler Substitutionen zweiter Ordnung. Eine Superpositionierung der komparativen Einflüsse wird neben der hydroxylinduzierten thermisch katalysierten Homopolymerisierung durch die interpartikulären Interaktionen hervorgerufen, welche von umso dominanterem Ausmaß sind, je höher der Gewichtsanteil an nanopartikulärem Füllstoff ist.

5.1.4 Härtungseinfluss des Katalysators

In Abwesenheit eines Härtungsbeschleunigers vermögen an der Partikeloberfläche befindliche reaktive Funktionalitäten mit den Oxiraneinheiten der Epoxidharzmonomere in Interaktion zu treten und somit Vorpolymerisierungsphänomene einzuleiten, welche einen plakativen Einfluss auf die Härtungsstöchiometrie ausüben können. Bei Unterlassung der Epoxidäquivalentermittlung wäre eine unstöchiometrische Härtung die sich ergebende Konsequenz.

Nanopartikulär bedingte Härtungsinterventionen lassen sich jedoch durch den Einsatz eines Beschleunigers supprimieren, wodurch die füllstoffinduzierte Falsifizierung einer stöchiometrisch korrekten Härtung unterbunden wird.

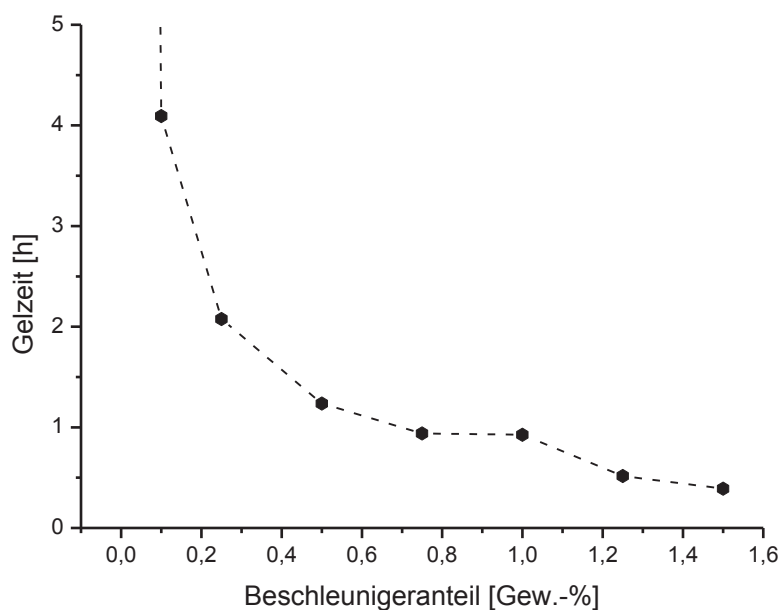


Abbildung 52: Gelzeiten eines ungefüllten BFDGE-MHHPA Systems mit divergenten Härtungsbeschleunigeranteilen bei 85 °C.

Wie aus Abbildung 52 ersichtlich kann die Gelierung einer ungefüllten prepolymeren Reaktivmasse bei isothermen Bedingungen ohne den Zusatz eines Härtungsbeschleunigers nicht realisiert werden. Um die Gelierung der unbeschleunigten Reaktivmasse in einem praktikablen Zeitintervall zu forcieren sind entsprechend erhöhte Temperaturen vonnöten, welche jedoch bei Inkorporation nanopartikulärer Füllstoffe zu unerwünschten Vorpolymerisationsphänomenen führen können. Folglich sind zur Restriktion nanopartikulär induzierter Reaktionen adäquate Beschleunigeranteile von über 0,2 Gew.-% essentiell, da unterhalb dieses Schwellwerts sich der graphische Verlauf in Abbildung 52 asymptotisch einer infiniten Gelzeit annähert. Bereits marginale Massenanteile bewirken eine detektierbare Gelierung, da eine initiale nukleophile Öffnung der präsenten Anhydrid- bzw. Oxiraneinheiten in einer anionischen Polymerisation mündet, da die dadurch generierten ebenso nukleophilen Spezies in der Lage sind mit weiteren Funktionalitäten in Interaktion zu treten. Geringere Anteile des Härtungsbeschleunigers von unter 0,5 Gew.-% generieren ein insuffizientes Quantum an nukleophiler Spezies, wodurch nur wenige anionische Polymerisierungen initiiert werden, weshalb die eklatanteste Regression der Gelzeit bis zu diesem Schwellwert detektierbar ist. Übersteigt die Härterzugabe diese Massenanteile so vermögen lediglich dezente Gelzeitregressionen vernommen zu werden. Aufgrund des enormen Betrags an vorhandenen anionischen Polymerisierungen befindet sich der Großteil der Monomere in direkter Nachbarschaft zu den präsenten Beschleunigermolekülen, so dass es zu einer dreidimensionalen quervernetzten Struktur kommt. Selbst in Anwesenheit eines Härtungsbeschleunigers vermag die Temperatur eine weitere Regression der Gelzeit einzuleiten. Aufgrund des thermischen Energieeintrages kommt es zu einem gesteigerten Ausmaß an brownischen Molekularbewegungen, welche die Kollisionsfrequenz der zu reagierenden Spezies erhöhen, wodurch in einem gegebenen Zeitintervall letztlich ein gesteigertes Quantum an Molekülen zu reagieren vermögen. Untermauern lassen sich diese Hypothesen durch Betrachtung der spezifischen Reaktionsenthalpie respektive der Onset- bzw. Offsettemperaturen der divergent beschleunigten prepolymeren Systeme, welche in Tabelle 4 wiedergegeben werden.

Tabelle 4: Spezifische Reaktionsenthalpie, Onset- und Offsettemperaturen ungefüllter BFDGE-MHHPA Systeme mit divergenten Härtingsbeschleunigeranteilen.

Beschleunigeranteil [Gew.-%]	Spez. Reaktionsenthalpie [J g ⁻¹]	Onsettempeartur [°C]	Offsettemperatur [°C]
0,0	328	224	293
0,1	180	115	150
0,25	259	110	143
0,5	328	104	136
0,75	354	100	129
1,0	355	97	128
1,25	358	94	124
1,5	371	93	121

Die enorme Reaktionsenthalpie des unbeschleunigten Systems ist bedingt durch die erhöhten Härtungstemperaturen (< 200 °C), welche notwendig sind um eine adäquate Reaktion zu forcieren. Die am stärksten ausgeprägte Steigerung der Enthalpie tritt - in Analogie zu den bei der Gelzeit ermittelten Befunden - bis zu einem Härtingsbeschleunigeranteil von 0,5 Gew.-% auf. Aufgrund der enormen Anzahl an Beschleunigermolekülen kommt es zur Initiierung eines eklatanten Quantum an anionischen Polymerisierungen durch die Ringöffnung der Epoxid- bzw. Anhydridmonomere mittels bimolekularer nukleophiler Substitution. Die Freisetzung der korrespondierenden Reaktionsenthalpie erfolgt dabei durch die bei der Polymerisierung entstehenden Ether- und Esterbindungen der Oligomere. Über einen Beschleunigeranteil von 0,5 Gew.-% fallen die Inkremente der Enthalpie deutlich dezenter aus, da der Beschleuniger in der prepolymeren Reaktivmasse statistisch verteilt vorliegt, womit annähernd jedes Monomer sich in direkter Nachbarschaft zu diesem befindet und somit der entsprechende Großteil der Moleküle bereits bei der anionischen Polymerisierung partizipiert und die Generierung konkurrierender Polymerisierungen wahrscheinlicher ist.

Bei Betrachtung der Onsettemperaturen fällt die besonders exorbitante Regression dieser zwischen einer unbeschleunigten Reaktivmasse und einem System mit 0,1 Gew.-% Beschleunigeranteil auf. Die wenigen produktionsbedingten Verunreinigungen^r des BFDGE vermögen aufgrund ihrer marginalen Nukleophilie kaum eine Polymerisierung bei Härtungstemperaturen von unter 200 °C einzuleiten. Sobald jedoch die Präsenz eines Beschleunigers gegeben ist, fallen die Dekremente der Onsettemperaturen bei höheren Massenanteilen deutlich dezenter aus. Das entscheidende Kriterium zur Initiierung der Polymerisierung ist der nukleophile Charakter des Beschleunigermoleküls, welcher sich kohärenter Weise durch die Einarbeitung größerer Quantitäten nicht zu potenzieren vermag.

Das Verhalten der Offsettemperaturen lässt sich analog interpretieren. Hierbei ist jedoch eine diskrete Differenz beider Temperaturen detektierbar. So sind die Dekremente der Offsettemperaturen bei Beschleunigerzugabe von höheren Beträgen als dies bei den Onsettemperaturen der Fall ist. Die Regression der Offsettemperaturen ist ein Indiz für eine zusätzliche Beschleunigung der ablaufenden Reaktionen bei höheren Härtingsbeschleunigeranteilen, wenngleich diese auch von marginalem Ausmaß ist, da mit dem höheren Quantum an separat initiierten Polymerisierungen ebenso eine Erhöhung der Kollisionswahrscheinlichkeiten der zu reagierenden Spezies einhergeht, weshalb das Zeitintervall zur Beendigung der Reaktionen einer Regression unterliegt.

^r Vornehmlich Wasser bzw. Hydroxyl- und Alkoholfunktionalitäten

5.2 Polymerer Werkstoff

5.2.1 Partikeldistribution

5.2.1.1 Anorganische Partikel

Um selbst bei erhöhten Füllgraden sämtliche Benefits der nanopartikulär induzierten Phänomene zu instrumentalisieren bzw. durch Erhöhung des Füllstoffanteiles eine sukzessive Komparation Ersterer zu realisieren, ist eine homogene, monodisperse Partikelverteilung von höchst essentieller Priorität. Dabei ist eine Abhängigkeit der Füllstoffdistribution von der Beschaffenheit der Partikeloberfläche als auch der Epoxidharzmatrix gegeben. Eine der Peripheriepolarität angepasste Oberflächenmodifikation der Partikel bewirkt eine Repulsion der Partikelinteraktionen untereinander bzw. begünstigt die Matrix-Füllstoff Interaktionen und somit letztlich eine homogene, monodisperse Distribution. Um das Verhalten der nanopartikulären Füllstoffe einer akkurateren Evaluierung zu unterziehen, wurden TEM-Aufnahmen bei inkrementeller Auflösung getätigt. Abbildung 53 gibt hierbei ein mit 20 Gew.-% gefülltes SiO_2 -System mit einem Partikelmedianwert von 8 nm wieder.

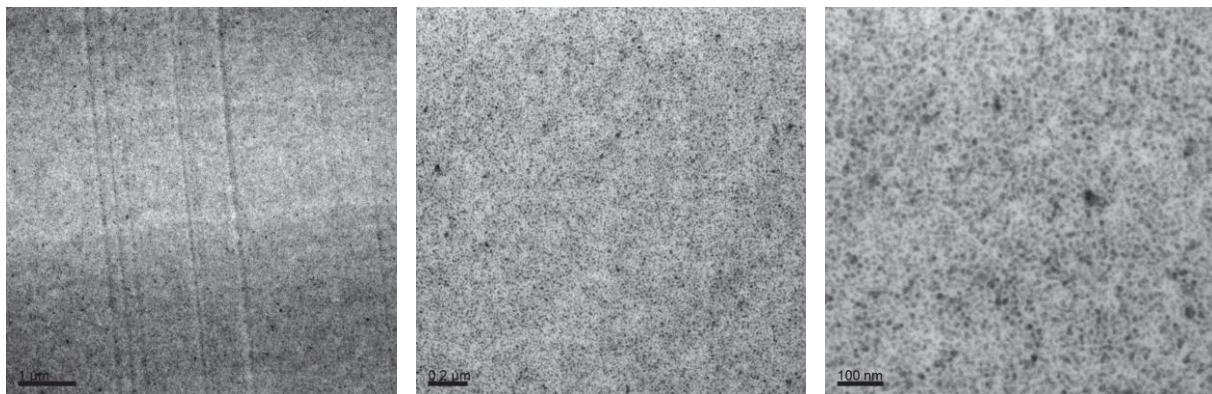


Abbildung 53: TEM-Aufnahmen einer BFDGE-MHHPA Matrix mit 20 Gew.-% SiO_2 ($d_{50} = 8$ nm) bei inkrementeller Auflösung.

Schon bei einer relativ groben Vergrößerung (links) ist eine gleichmäßige Distribution des nanopartikulären Füllstoffes detektierbar. Selbst bei maximaler Auflösung (rechts) lassen sich die diversen Nanopartikel in trivialer Weise identifizieren, wobei keine Indizien entnommen werden können die eine deutliche Agglomeratbildung selbst bei solch hohen Füllgraden belegen. Unter der Prämisse ausgeprägter Matrix-Füllstoff Interaktionen ist die minimalste Distanz zweier Partikel, ab welcher repulsive Wechselwirkungen dominieren, abhängig von der Länge der an den Makromolekülen befindlichen Seitenketten, welche ihrerseits wiederum kovalent an die Partikeloberfläche gebunden sind. Wird das Tanakasche Multi-core Modell zu Grunde gelegt, so sind es vor allem die Polymerketten der 2. bzw. 3. Schale der Interphase, welche in ungehinderter Weise befähigt sind Rotationsbewegungen auszuführen. Kommt es im Zuge sukzessiv erhöhter Füllstoffanteile zur Reduktion des interpartikulären Abstands, so vermögen die Partikel sich bis zu einer charakteristischen Distanz anzunähern, ab welcher die Rotationsareale der benachbarten Interphasenpolymerketten interveniert werden. Die somit dominierenden repulsiven Partikelinteraktionen inhibieren eine weitere Reduktion des interpartikulären Abstands und dadurch die Möglichkeit der Agglomeratbildung.

Besteht eine Diskrepanz zwischen den Polaritäten der Peripherie und den darin dispergierten Nanopartikel, so ist das Ausmaß der Matrix-Füllstoff Interaktionen von beinahe marginalem Charakter. Kommt es im Zuge erhöhter Füllstoffanteile zur Reduktion des interpartikulären Abstands, so werden die ohnehin schwach mit der Partikeloberfläche interagierenden Makromolekülstränge aufgrund der Polaritätsaffinitäten der Partikel untereinander verdrängt. Ein anschauliches Beispiel hierfür liefert das Aluminiumoxidsystem, welches in Abbildung 54 wiedergegeben wird.

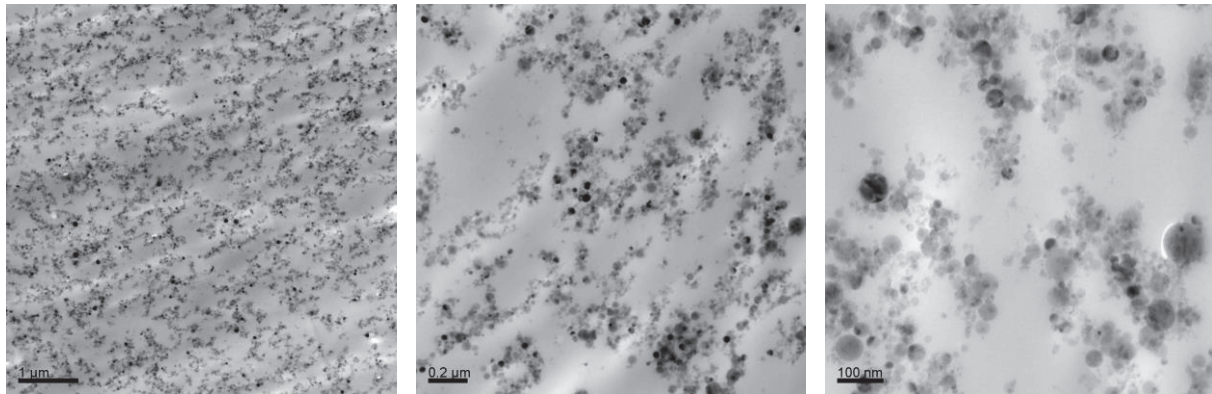


Abbildung 54: TEM-Aufnahmen einer BFDGE-MHHPA Matrix mit 20 Gew.-% Al₂O₃ ($d_{50} = 20$ nm) bei inkrementeller Auflösung.

Bei allen drei wiedergegebenen TEM-Aufnahmen ist eine prägnante Tendenz der Partikel zur Agglomeratbildung detektierbar. Die Polaritätsdiskrepanz zwischen der Matrix und dem darin dispergierten Füllstoff ist bei höchster Auflösung (rechts) eklatant zu vernehmen. Die Präsenz eines inkohärenten Partikelsystems mit homogen monodisperser Distribution ist nicht gegeben, da der Füllstoff von der Matrix separierte Areale einnimmt. Die einst an der Füllstoffoberfläche adsorbierten Makromolekülstränge werden im Zuge der Partikeldistanzreduktion in Areale verdrängt, innerhalb dieser eine konsistent ungefüllte Matrix vorzufinden ist. Angesichts der Polaritätsaffinitäten der Partikel untereinander vermögen diese durch van-der-Waals Wechselwirkungen bzw. durch wenige kovalente Bindungen aufgrund an der Füllstoffoberfläche befindlicher reaktiver Gruppen zu agglomerieren.

Bereits die Kenntnis der Agglomeratpräsenz eröffnet die Möglichkeit prospektiver Bewertungen. Somit ist die Instrumentalisierung sämtlicher nanopartikulär induzierter Benefits bedingt durch die verminderte spezifische Füllstoffoberfläche aufgrund dieser Agglomerate ein unwahrscheinliches Ereignis. Bezüglich der Erosionsresistenz ist eine Regression dieser die kohärente Konsequenz, da aufkommende Teilentladungen innerhalb der ungefüllten Polymerareale ungehindert zu propagieren vermögen. Ebenso unterliegt eine in der Peripherie voranschreitende Rissfront aufgrund der Absenz an nanopartikulärem Füllstoff keiner Intervention durch eben diesen. Des Weiteren bedingen die van-der-Waals Interaktionen der Partikel untereinander eine geringe mechanische Festigkeit der agglomerierten Areale, wodurch es innerhalb dieser bei relativ dezenter mechanischen Beanspruchung des polymeren Werkstoffs zur Rissinitiierung kommen kann.

Abbildung 55 ermöglicht einen intrinsischen Einblick in die Partikeldistribution eines Siliziumdioxidsystems, welches ein analoges Verhalten zu dem bereits diskutierten SiO₂-Partikelsystem aufweist. Selbst bei maximaler Auflösung (rechts) ist eine homogene, monodisperse Distribution des Füllstoffs innerhalb der polymeren Matrix zu vernehmen.

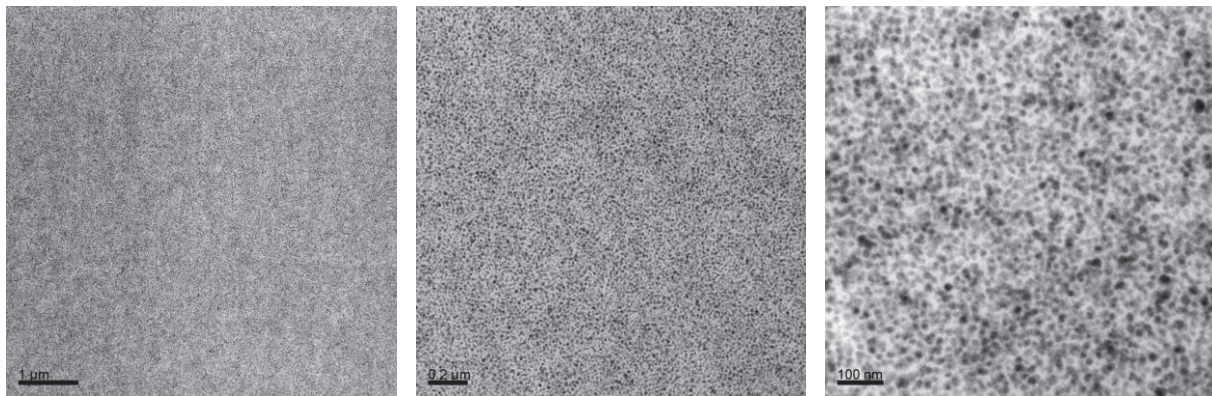


Abbildung 55: TEM-Aufnahmen einer BFDGE-MHHPA Matrix mit 20 Gew.-% SiO₂ ($d_{50} = 15$ nm) bei inkrementeller Auflösung.

Durch Mischen eines bi-modal gefüllten Polymerwerkstoffes eröffnet sich die Möglichkeit die Packungsdichte des dispergierten Füllstoffes durch die gezielte Kombination von Partikel divergenter Medianwerte zu erhöhen. Wie bereits unter 5.1.2 erörtert ist es somit möglich, eine Regression der Viskosität einer gefüllten prepolymeren Reaktivmasse zu forcieren, wobei das Minimum dieser bei der maximal zu realisierenden Packungsdichte emergiert. Illustrieren lässt sich dieser Effekt auf triviale Weise:

Werden sphärische Partikel äquivalenter Durchmesser in einem Behältnis⁵ aufgeschüttet, so stellt sich nach erfolgter mäßiger Agitation eine bestimmte Packungsdichte ein, bei welcher sich die Partikel umgeben von Ihresgleichen vorfinden und in Kontakt mit diesen stehen. Da im Falle rigider Partikel keine plastischen Deformationen dieser auftreten können, ist die sich einstellende Packungsdichte als alleiniges Resultat einer optimierten Organisation der Globuli aufzufassen. Die als *random dense packing* bezeichnete orthorhombische Struktur der Partikelanordnung ergibt eine maximale Packungsdichte von 63,9 Vol.-% mit einem korrespondierenden Anteil von 36,1 Vol.-% an Hohlräumen, welche sich in den Zwickeln der in Kontakt stehenden Sphären vorfinden. Werden nun ebenfalls sphärische Partikel kleinerer, jedoch untereinander kongruenter Durchmesser auf die vorliegende Organisation der größeren Globuli geschüttet, so vermögen diese die ungefüllten interstitiellen Areale einzunehmen. Je divergenter dabei die Durchmesser der beiden Partikelfraktionen, desto höher die sich einstellende Packungsdichte. Unter Verwendungen von Sphären dekrementeller Durchmesser lässt sich durch Iteration dieses Vorgangs eine Transgression der Packungsdichte erreichen, wobei unter Annahme einer infiniten Iteration das Packungsdichteninkrement einer zusätzlich eingefügten Partikelfraktion lediglich unter einem halben Prozent des Betrages der vorangegangenen Partikelfraktion einbringt. Dieser empirisch ermittelte Mechanismus lässt sich in lukrativer Weise auf die verwendeten Siliziumdioxidpartikel applizieren. So sollte sich bei einem bestimmten Mischungsverhältnis der Partikelfraktionen divergenter Durchmesser eine maximale Packungsdichte ergeben. Emergierende intramaterielle Risse sowie Teilentladungen vermögen dadurch einer potenzierten Inhibierung zu unterliegen, da pro Volumeneinheit an Polymerwerkstoff eine größere Anzahl an als Obstruktion fungierenden Partikel vorliegt. Interpartikuläre Wechselwirkungen repulsiver Natur begünstigen dabei die sich ergebende Packungsdichte, da die Sphären aneinander abgleiten und somit adäquater in die interstitiellen Areale migrieren können.

⁵ Die Größe des Behältnisses ist um einige Größenordnungen größer als der Durchmesser der betrachteten Partikel

Die Berechnung des maximalen Packungskoeffizienten bi-modal gefüllter Nanokomposite erfolgt mittels des von Lee postulierten Algorithmus' ^[170]. Das signifikante Kriterium ist dabei das Partikeldurchmesserverhältnis $D = d_{\text{groß}} / d_{\text{klein}}$, womit sich der maximale Packungskoeffizient unabhängig von dem absoluten Durchmesser als auch der Dichte der Sphären berechnen lässt. Unter der Annahme rigider Partikel, welche keinen interpartikulären Interaktionen unterliegen, stellt sich ein maximaler Packungskoeffizient bei einer aleatorischen Anordnung großer Partikel ein, in deren interstitiellen Areale sich kleinere Partikel in einem ebenso aleatorischen Gefüge positionieren. Der vom Partikeldurchmesserverhältnis D abhängige, sigmoidale Verlauf des Packungskoeffizienten $\phi_{\text{max}}^{\text{Lee}}$ ist empirisch ermittelt und wird in Abbildung 56 wiedergegeben ^[171]. Im Falle eines infiniten Partikeldurchmesserverhältnisses gilt:

$$\lim_{D \rightarrow \infty} \phi_{\text{max}}^{\text{Lee}} = 0,639 + (1 - 0,639)0,639 = 0,869 \quad (5.1)$$

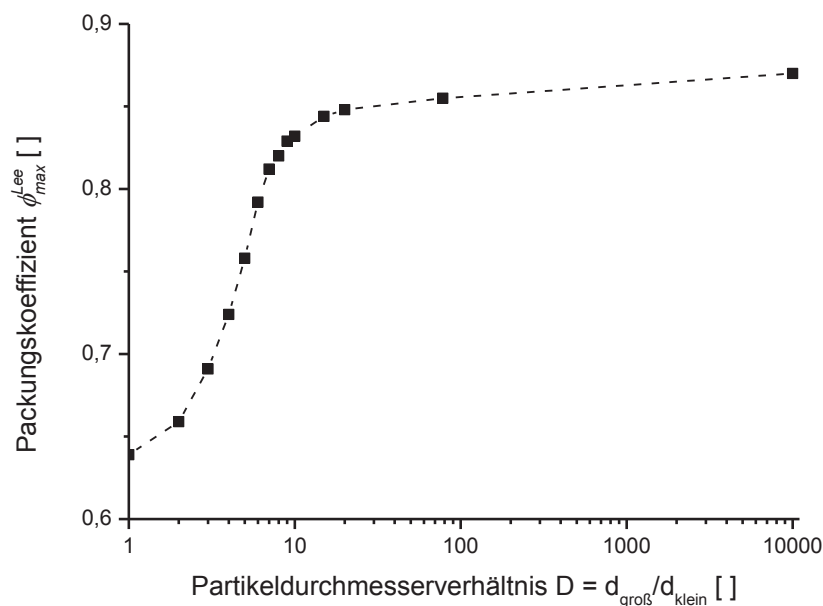


Abbildung 56: Empirisch ermittelte maximale Packungsdichte bi-modal gefüllter Systeme, modifiziert nach [170].

Da keine mathematische Funktion die in Abbildung 56 wiedergegebenen empirisch ermittelten Packungskoeffizienten in adäquater Form zu beschreiben vermag, wurde der Verlauf in drei differenzierte Areale klassifiziert und Fitgleichungen ermittelt, welche es ermöglichen den Packungskoeffizienten einer beliebigen Partikelmischung zu berechnen.

Tabelle 5: Ermittelte Fitgleichungen der klassifizierten Areale mit korrespondierenden Parametern.

Areal D	Funktion	Parameter	Bestimmtheitsmaß r
1 - 10	$\phi_{\text{max}}^{\text{Lee}} = A_2 + (A_1 - A_2)/(1 - \exp(\frac{D-x_0}{d_x}))$	$A_1 = 0,61277$ $A_2 = 0,83626$ $x_0 = 3,99211$ $d_x = 1,49521$	0,99918
11	$\phi_{\text{max}}^{\text{Lee}} = I + B_1 * D + B_2 * D^2$	$I = 0,62269$ $B_1 = 0,32933$ $B_2 = -0,12002$	1
11 - ∞	$\phi_{\text{max}}^{\text{Lee}} = m * D + t$	$m = 0,00788$ $t = 0,83878$	0,9943

Als Basis zur Berechnung der maximalen Packungsdichte bi-modaler Partikelsysteme dienen geometrisch abgeleitete Konstruktionen und deren Funktionen, welche in Abbildung 57 wiedergegeben werden. Dabei stellt sich der maximale Packungskoeffizient bei einem Volumenanteil von 0,735 % an großen Partikel ein, welcher sich aus dem Quotienten der Packungsdichte der *random dense packing* und der maximalen Packungsdichte im Falle infiniten Partikeldurchmesser ergibt.

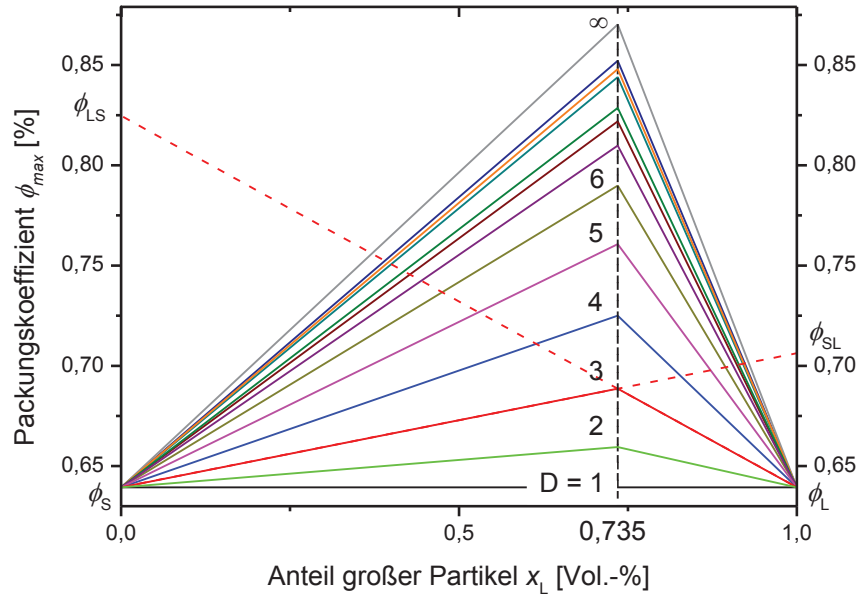


Abbildung 57: Maximale Packungskoeffizienten bi-modaler Partikelsysteme in Abhängigkeit des Volumenanteils an großen Partikel, modifiziert nach [170].

Aus den in Abbildung 57 geometrisch abgeleiteten Konstruktionen lässt sich der maximale Packungskoeffizient einer bi-modalen Partikelmischung wie folgt berechnen:

$$\phi_{SL} = 0,639 + (\phi_{max}(D) - 0,639)/0,735 \quad (5.2)$$

$$\phi_{LS} = 0,639 + (\phi_{max}(D) - 0,639)/0,265 \quad (5.3)$$

$$(\phi_P)_S = 0,639X_S + \phi_{SL}X_L \quad (5.4)$$

$$(\phi_P)_L = 0,639X_L + \phi_{LS}X_S \quad (5.5)$$

$$X_S + X_L = 1 \quad (5.6)$$

Hierbei sind ϕ_{SL} und ϕ_{LS} die korrespondierenden binären Koeffizienten, $\phi_{max}(D)$ der aus den in Tabelle 5 aufgelisteten Fitgleichungen berechnete maximale Packungskoeffizient für ein determiniertes Partikeldurchmesser Verhältnis D und letztlich $(\phi_P)_S$ bzw. $(\phi_P)_L$ welche die Volumenfraktionen der kleinen respektive großen Partikel darstellen. Der kleinste Betrag der beiden Volumenfraktionen ist dabei der gesuchte maximale Packungskoeffizient, da dieser den korrespondierenden Packungskoeffizienten für eine Partikelordnungsstruktur unter der Prämisse einer *random dense packing* wiedergibt.

Da die oben genannten Gleichungen lediglich für bi-modale Partikelsysteme unter trivialisierenden Bedingungen Verwendung finden, ist eine Dilatation des Algorithmus' vonnöten, um diesen ebenso auf Partikelsysteme mit statistischen Größendistributionen applizieren zu können. Hierzu gilt:

$$(\phi_P)_i = \sum_{j=1}^n \phi_{ij} X_j \quad (5.7)$$

$$\sum_{j=1}^n X_j = 1 \quad (5.8)$$

Unter der Prämisse $D_i/D_j \geq 1$ bzw. $i \geq j$ folgt:

$$\phi_{ii} = 0,639 \quad (5.9)$$

$$\phi_{ij} = 0,639 + (\phi_{\max}(D_{ij}) - 0,639)/0,265 \quad (5.10)$$

$$\phi_{ji} = 0,639 + (\phi_{\max}(D_{ij}) - 0,639)/0,735 \quad (5.11)$$

Die Gleichungen 5.9 – 5.11 müssen im Falle von Partikelsystemen mit statistischen Größendistributionen für jede mögliche Kombination auf Basis des Algorithmus' für bi-modale Partikelfraktionen berechnet werden. Da die Anzahl der zu lösenden Gleichungen mit der Beziehung n^2 einhergeht, ist für die Berechnung der maximalen Packungskoeffizienten in Abhängigkeit der Systemkomposition der beiden verwendeten Siliziumdioxidsysteme eine rechnerunterstützte Auswertung obligatorisch^t. Nach erfolgter Berechnung des zu lösenden Algorithmus' ergibt sich für die Kombination aus den Siliziumdioxidsystemen mit den Medianwerten $d_{50} = 15$ nm und $d_{50} = 8$ nm der in Abbildung 58 wiedergegebene Verlauf der maximalen Packungsdichte.

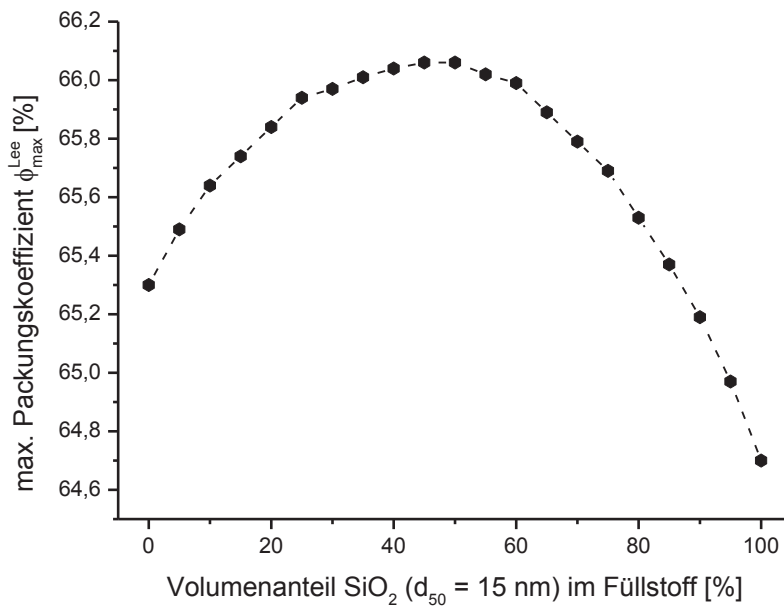


Abbildung 58: Berechnete maximale Packungskoeffizienten eines bi-modalen Systems mit Siliziumdioxidpartikel der Medianwerte $d_{50} = 15$ nm und $d_{50} = 8$ nm in Abhängigkeit des Volumenanteils an großen Partikel.

^t Verwendung des Programms MAPLE™

Nach Abbildung 58 ist eine maximale Packungsdichte von ca. 66,4 Vol.-% einer bi-modalen Komposition aus Siliziumdioxidpartikel divergenter Medianwerte bei einem Verhältnis von 50 : 50 Vol.-% zu erwarten.

Dieser kann jedoch eher als Approximation verstanden werden, da die Natur als auch das Ausmaß der interpartikulären Interaktionen vernachlässigt werden. Zudem basieren die Partikelgrößendistributionen und deren korrespondierenden Volumenanteile auf Software gestützten Auswertungen getätigter TEM-Aufnahmen und unterliegen somit ebenso einer fehlerbehafteten Fluktuation. Durch Korrelation der berechneten Packungsdichten und den in den nachfolgenden Kapiteln aufgezeigten physikalischen Parameter der bi-modalen Partikelfractionen lassen sich jedoch annähernd übereinstimmende Aussagen erzielen.

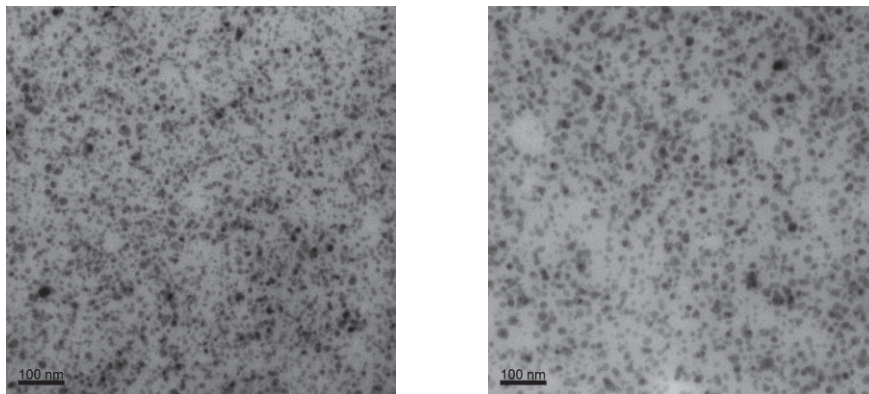
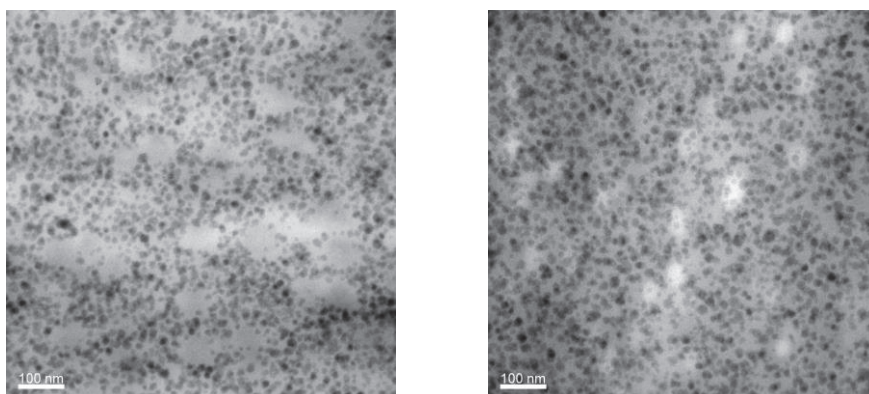


Abbildung 59: TEM-Aufnahmen einer BFDGE-MHHPA Matrix mit bi-modalen Partikelfractionen. (10 Gew.-%) (SiO_2 $d_{50} = 15 \text{ nm}$: SiO_2 $d_{50} = 8 \text{ nm}$ / 10 : 90 Vol.-%) links und (SiO_2 $d_{50} = 15 \text{ nm}$: SiO_2 $d_{50} = 8 \text{ nm}$ / 10 : 90 Vol.-%) rechts.

5.2.1.2 Organische Partikel

Im Falle organischer Nanopartikel gelten analoge Prämissen, wie sie bereits unter 5.2.1.1 erläutert wurden. Abbildung 56 gibt die getätigten TEM-Aufnahmen der diversen Partikelsysteme wieder. Allen Systemen liegt eine BFDGE-MHHPA Basis mit ca. 15 Gew.-% an Siliziumdioxidpartikel ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) und 5 Gew.-% an organischem Füllstoff zugrunde.



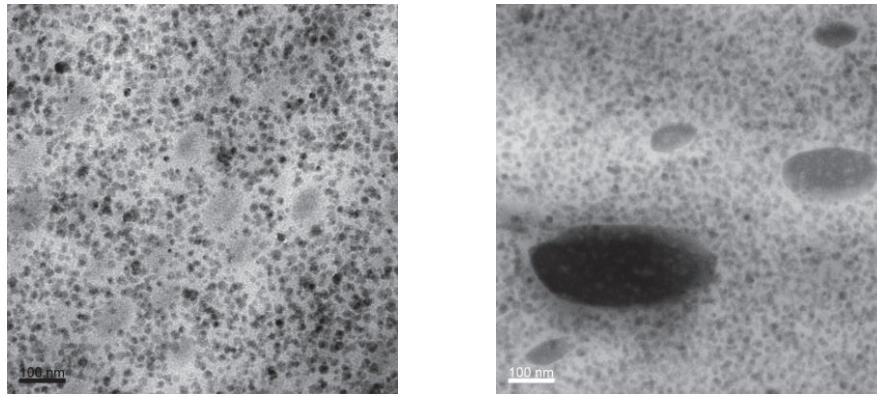


Abbildung 60: TEM-Aufnahmen einer BFDGE-MHHPA Matrix mit 15 Gew.-% SiO₂ ($d_{50} = 15$ nm) und diversen organischen Füllstoffen mit 5 Gew.-%. CP-St-Bd (links oben), CP-Bd-LD (rechts oben), CP-Bd-HD (links unten) und CP-Si-Bd (rechts unten).

Bei allen vier TEM-Aufnahmen ist in konsistenter Weise eine gleichmäßige Partikeldistribution vorzufinden. Da die hier eingesetzten organischen Partikel mittels Emulsionspolymerisation synthetisiert wurden, wiesen diese ein nur marginales Ausmaß an polaren Charakteristika auf. Aufgrund der komparablen Polaritätsaffinitäten zwischen Matrix und Füllstoff vermag diese mit sowohl dem polymeren Kern als auch der aufgepfropften Methacrylathülle in ausgeprägter Weise zu interagieren, wodurch sich keine Tendenzen zur Agglomeratbildung entwickeln können.

Links oben in Abbildung 60 ist ein Copolymer auf Styrol-Butadien Basis (CP-St-Bd) wiedergegeben. Diese Partikel können als transparente Areale identifiziert werden, deren Kontrast dem der Matrix entspricht. In dezenter Weise ist hierbei ein leicht dunklerer Kern zu erkennen, welche von einer ca. 10 nm dicken helleren Schicht umgeben ist. Des Weiteren ist eine gleichmäßige Größendistribution vernehmbar, deren Medianwert bei 60 – 80 nm liegt. Rechts oben in der Abbildung ist ein Copolymer^u auf Butadien Basis illustriert, welches eine verminderte Materialdichte aufgrund geringerer Quervernetzungen aufweist (CP-Bd-LD). Die Partikel sind als sehr helle Areale zu identifizieren, da in diesen Bereichen eine verminderte Streuung der transmittierenden Elektronen erfolgt, welches eine deutlich geringere Partikeldichte fundiert als dies beim vorherigen Copolymer der Fall ist. Ferner ist auch hier eine konsistente Größendistribution vorzufinden, deren Medianwert bei 30 – 70 nm liegt. Die links unten lokalisierte TEM-Aufnahme gibt ein Copolymer auf Butadien Basis mit erhöhter Materialdichte wieder (CP-Bd-HD). In analoger Weise zum vorangegangenen Beispiel substantiiert hierbei die erhöhte Streuung der transmittierenden Elektronen jedoch ein ausgeprägteres Ausmaß an Quervernetzungen des Partikelmaterials. Dabei sind die Partikel als signifikant dunklere Areale erkennbar, welche eine gleichmäßige Größendistribution bei einem Medianwert von 50 – 100 nm aufweisen. Ein salienter Befund ist dabei die sich deutlich abgrenzende Partikelhülle, deren Ausmaß auf eine Dicke von ca. 10 – 30 nm taxiert werden kann.

Verbleibend ist die in Abbildung 60 rechts unten positionierte TEM-Aufnahme. Illustriert wird hierbei ein Copolymer auf Siloxan-Butadien Basis (CP-Si-Bd). Der Anteil des anorganischen Siloxanpolymers liegt bei maximal 25 Gew.-%. Konkomitierend weist dieser Füllstoff sowohl organische als auch anorganische Charakteristika auf, wobei kein Indiz eines amphiphilen Verhaltens detektierbar ist, da in dem wiedergegebenen Teilausschnitt des Polymers eine homogene Partikelverteilung vorliegt.

^u Da auch Homopolymerisate eine aufgepfropfte Methacrylathülle besitzen, sind die daraus resultierenden Partikel als Copolymere zu behandeln

In prägnanter Weise sind dabei partikelintrinsische Areale helleren Kontrasts zu erkennen, welche die Bereiche des Butadienmaterials markieren, in denen ein geringeres Ausmaß an Quervernetzungen vorherrscht. Ein nicht zu diffamierendes Defizit der Partikel ist die relativ heterogene Größendistribution, da Partikeldurchmesser im Bereich von 60 – 500 nm vorzufinden sind. Weiterhin weist dieser Füllstoff eine ellipsoide Partikelform auf, welche in konträrem Verhältnis zu den vorangegangenen drei organischen Partikelsorten steht, deren Gestalt annähernd sphärisch erscheint. Die Füllstoffgröße als auch Partikelform determinieren im Falle des Siloxan-Butadien Copolymers ein, in Kontrast zu den verbliebenden organischen Partikel, adverses Aspektverhältnis, welches wiederum das Ausmaß und Auftreten der partikelinduzierten Phänomene beeinflusst. Da letztlich in allen vier Fällen eine homogene Partikeldistribution an sowohl organischen als auch anorganischen Füllstoff vorhanden ist, gilt eine signifikante Interferenz der diversen inkorporierten Partikel als auszuschließen.

5.2.2 Härtungsstöchiometrie

Mittels Kollation charakteristischer Resonanzbanden der im Makromolekül inkorporierten Funktionalitäten lässt sich in trivialer Weise Aussagen über die Präsenz unreaktierter bzw. unvernetzter Edukte treffen. Die Resonanzwellenlängen der essentiellsten Funktionalitäten werden in Tabelle 6 wiedergegeben^[50].

Tabelle 6: Charakteristische Absorptionsbanden funktioneller Einheiten.

Funktionalität	Absorptionsbande [cm^{-1}]	Bemerkung
Säureanhydrid	1820, 1760	unreaktierter Härter
Ether	913	unreagierte Oxiraneinheit
Ester	1750 - 1720	Vernetzung von Harz und Härter
Hydroxy	3700 - 3200	bedingt durch Oligomerpräsenz

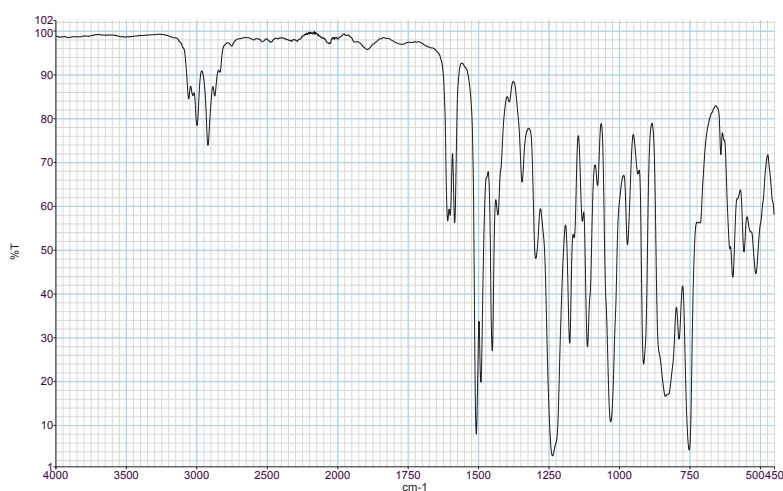


Abbildung 61: IR-Spektrum von BFDGE.

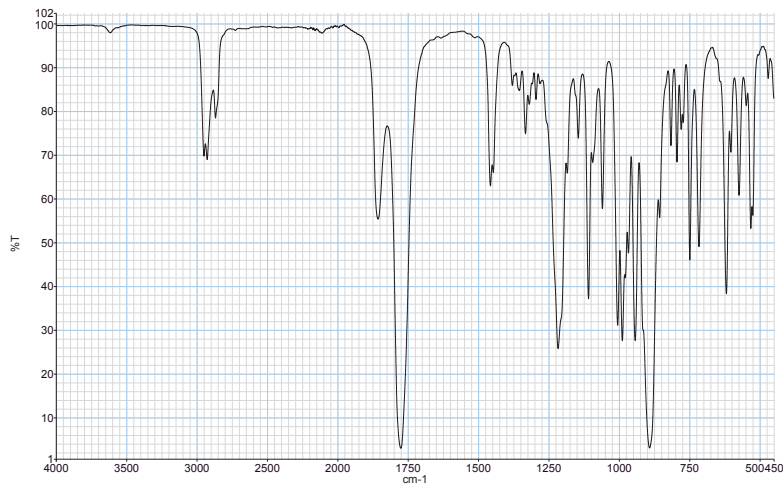


Abbildung 62: IR-Spektrum von MHPA.

Durch Synchronisation der in Tabelle 6 aufgelisteten Absorptionsbanden mit den Transmissionsbanden der Harz- und Härterkomponente in Abbildung 61 bzw. 62, lassen sich die Resonanzwellenlängen der Ether- respektive Säureanhydridschwingung detektieren. Im Falle einer suffizienten Polymerisation sollte das jeweilige Integral dieser Resonanzwellenlängen im Spektrum des ausgehärteten Polymerwerkstoffes ein marginales Ausmaß annehmen.

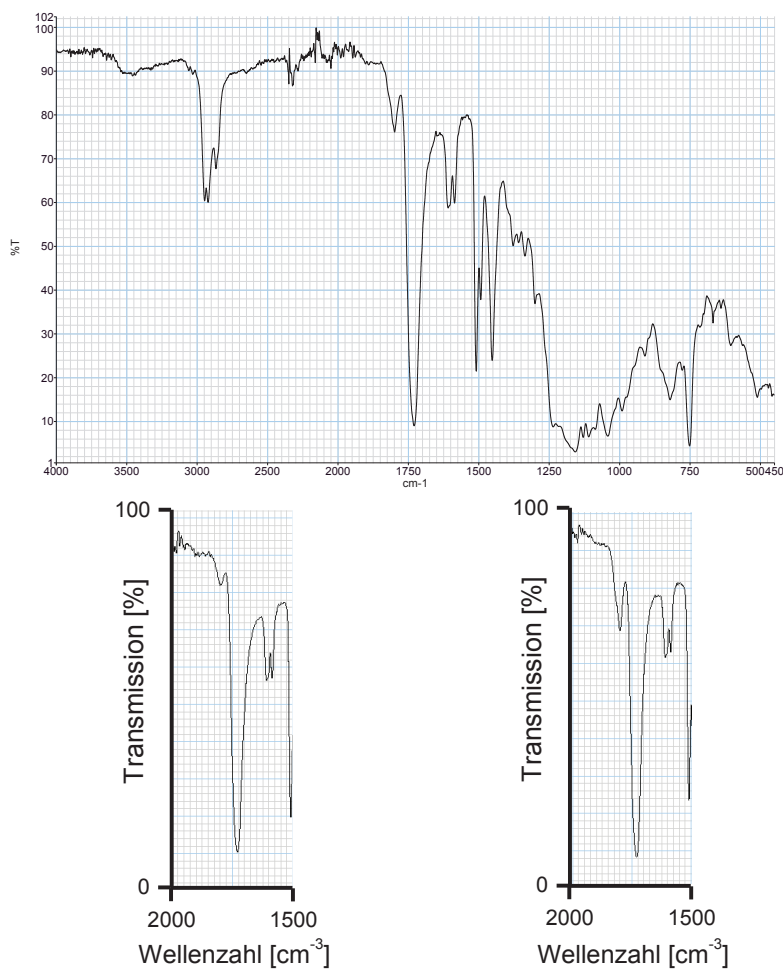


Abbildung 63: IR-Spektrum eines ungefüllten, ausgehärteten Polymerwerkstoffes mit Harz-Härter Verhältnis von 1-0,9 (mittig), 1-0,8 (links unten) und 1-1,1 (rechts unten).

Im Zuge der nukleophil induzierten Ringöffnung der vorhandenen Oxiraneinheiten der Harzmonomere ist eine Identifizierung der Etherstretschwingung im Fingerprintbereich nicht mehr gegeben. Ebenso ist eine beinahe vollständige Absenz der Absorptionsbande des Säureanhydrids festzumachen, welche jedoch im Falle eines mit einem Harz-Härter Verhältnisses von 1-1,1 ausgehärteten Polymers (Abbildung 63, rechts unten) erneut emergiert. Evidenter Weise kommt es bei letzter genannten Härtungsstöchiometrie zur insuffizienten Umsetzung der vorhandenen Härtermonomere, weshalb ein nicht zu vernachlässigender Prozentsatz dieser in unreaktiertem Zustand im Makromolekül inkorporiert vorliegt. Folglich vermögen diese als polare Kontaminationen zu fungieren bzw. unter Einfluss eines elektrischen Feldes beschleunigt zu werden und beim Auftreffen auf das umgebende Makromolekül dieses einer Materialdegradation zu unterziehen. Des Weiteren begünstigen diese Monomere, aufgrund des polaren Charakters der frei vorliegenden Funktionalitäten, die intrinsische Wassereinlagerung. Um dementsprechend einen störungsfreien Betrieb der Hochspannungsisolierung stromerzeugender Anlagen zu gewährleisten, ist eine stöchiometrisch adäquate Polymerisation gekoppelt mit quantitativ-suffizienter Inkorporation aller vorhandenen Edukte in das zu generierende Makromolekül höchst essentiell. Letztlich ist in Abbildung 63 eine diskrete Absorptionsbande der Hydroxylfunktionalitäten detektierbar, welche einen dezenten Anteil an Oligomerenbildung fundiert.

5.2.3 Thermische Längenausdehnungskoeffizienten

Das als Substrat einer polymeren Hochspannungsisolierung fungierende Kupfer weist mit einem Betrag von 18 ppm K^{-1} einen, im Vergleich zum polymeren Werkstoff, äußerst marginal ausgeprägten thermischen Längenausdehnungskoeffizienten auf ^[172]. Um thermomechanische Spannungen an den Kontaktflächen beider Materialien bzw. ebenso innerhalb des Polymers zu unterminieren, ist ein dem Kupfer angepasster thermischer Längenausdehnungskoeffizient des Isoliermaterials vonnöten. Abbildung 64 gibt diese in Abhängigkeit der Gewichtsanteile an inkorporierten anorganischen Nanopartikel wieder.

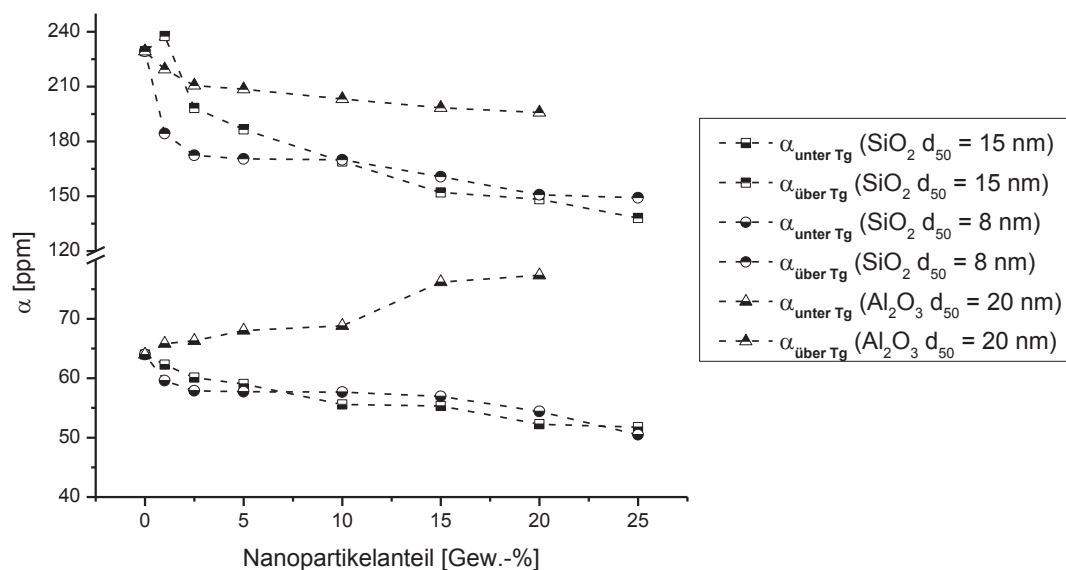


Abbildung 64: Thermische Längenausdehnungskoeffizienten eines BFDGE-MHHPA Systems mit divergenten Gewichtsanteilen an diversen anorganischen Nanopartikel.

Bei Betrachtung der beiden Siliziumdioxidsysteme ($d_{50} = 8$ nm bzw. 15 nm) ist unterhalb der Glasübergangstemperatur über den gesamten Bereich des Nanopartikelanteils eine dezente Regression des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten zu vernehmen. Die Inkorporation dieser Füllstoffe zieht eine simultane Abnahme der verhältnismäßig flexiblen Polymerketten pro Volumeneinheit nach sich, deren Areale durch Materie geringeren Expansionsvermögens eingenommen werden. Infolgedessen ist ein Rückgang des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten des gesamten Polymers detektierbar ^[173]. Ferner ist die Präsenz einer ausgeprägten Interphase ebenso in der Lage die Gesamtexpansion des polymeren Werkstoffes zu restriktieren. Unter dieser Annahme finden sich die in der Nachbarschaft des Füllstoffs vorliegenden Seitenketten der Makromoleküle an der Partikeloberfläche adsorbiert bzw. kovalent gebunden vor, wodurch die Rotationsfreiheitsgrade und Mobilität dieser stark inhibiert werden ^[174-176]. Kohärenter Weise führt dieser Umstand gleichermaßen zu einer Regression der Gesamtexpansion des Polymers. Fundiert wird diese Hypothese durch die Tatsache des geringeren Betrages des thermischen Längenausdehnungs-koeffizienten eines mit SiO_2 ($d_{50} = 8$ nm) gefüllten Systems, gegenüber jenem mit einem Medianwert von 15 nm. Aufgrund des höheren Anteils an spezifischer Oberfläche des ersteren Füllstoffes vermag dieser in gesteigertem Ausmaß die Mobilität der umgebenden Matrix zu restriktieren ^[177].

Im Falle der Aluminiumoxidpartikel ist unterhalb der Glasübergangstemperatur eine Transgression des Längenausdehnungskoeffizienten zu vernehmen. Eine mögliche Hypothese ist, dass die linearen Ketten der Oberflächenmodifikation in weitreichendem Ausmaß die Peripherie infiltrieren und somit als Barriere fungieren, wodurch die Vernetzungsdichte des Polymers einer Verminderung unterliegt. Ebenso vermögen die stark agglomerierten Partikelareale als Obstruktion gegenüber den in der Polymerisation generierten Makromolekülquervernetzungen zu fungieren. Durch das geringere Ausmaß an Quervernetzungen wird das Polymer befähigt in eklatanterem Ausmaß zu expandieren ^[178].

Oberhalb der Glasübergangstemperatur vermag das Polymer aufgrund der Möglichkeit mikrobrownscher Molekularbewegungen stärker zu expandieren, da ganze Kettensegmente zu freien Rotationsbewegungen befähigt sind. Kommt es im Folgenden zur Inkorporation an rigiden Partikel, so ist, bedingt durch die eklatante Diskrepanz der Expansionsbeträge zwischen Matrix und Füllstoff, eine ausgeprägtere Regression des Längenausdehnungskoeffizienten zu vernehmen, weshalb auch inkrementelle Gewichtsanteile der Aluminiumoxidpartikel dekrementelle Beträge der Polymerexpansion bewirken.

Um den Einfluss der Interphase auf das Expansionsvermögen der untersuchten Polymere einer akkurateren Evaluierung zu unterziehen, sollen im Folgenden zwei differente Modelle zur Berechnung des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten dienen. Im Falle einer Absenz der Interphase berechnet sich der Betrag der Expansion aus den Längenausdehnungskoeffizienten der jeweiligen Materialien, gewichtet mit deren korrespondierenden Volumenanteilen nach ^[179]:

$$\alpha_K = \alpha_M V_M + \alpha_F V_F \quad (5.12)$$

Hierbei stehen α_M bzw. α_F für die thermischen Längenausdehnungskoeffizienten der polymeren Matrix respektive des Füllstoffs und V_M bzw. V_F für die Volumenfraktionen von Matrix und Füllstoff. Ein weiteres mathematisches Modell ist jenes von Kerner.

Dabei wird das Nanokomposit als homogenes, makroskopisch isotropes Material determiniert, dessen inkorporierter Füllstoff als sphärische Partikel vorliegen, wobei die Interphase in Gestalt von einer den Globus umgebenden uniformen Schicht an adsorbierter Matrix zutage tritt^[179]:

$$\alpha_K = \alpha_M V_M + \alpha_F V_F + (\alpha_F - \alpha_M) V_M V_F (K_M - K_F / (K_M V_M + K_F V_F + 3K_M K_F / 4G_M)) \quad (5.13)$$

Gleichung 5.13 kann als Erweiterung der Gleichung 5.12 angesehen werden, wobei das Produkt des abschließendes Terms das Ausmaß der intermateriellen thermomechanischen Spannungen beschreibt, welche aufgrund der Betragsdiskrepanzen der thermischen Längenausdehnungskoeffizienten herrühren. Dabei beschreibt K_M bzw. K_F die Kompressionsmoduli von Matrix respektive Füllstoff, welches sich nach folgender Gleichung berechnen lässt:

$$K = E / 3(3 - E/G) \quad (5.14)$$

Hierbei steht E für den Elastizitätsmodul. Die Variable G beschreibt den Schubmodul, dessen Berechnung nach folgender Gleichung ermöglicht wird:

$$G = E / 2(1 + \nu) \quad (5.15)$$

Letztlich steht ν für die Querkontraktionszahl, welche einen determinierten materialspezifischen Kennwert darstellt. Die für die Gleichung 5.12 – 5.15 notwendigen Parameter werden nachfolgend in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Physikalische Parameter von Matrix und Füllstoff.

Parameter	Beschreibung	Betrag	Referenz
α_M	Thermischer Längenausdehnungskoeffizient der Matrix	62,43 ppm K ⁻¹	Experimentell
α_F	Thermischer Längenausdehnungskoeffizient des Füllstoffs	0,55 ppm K ⁻¹	[179]
E_M	Elastizitätsmodul der Matrix	3,04 GPa	Experimentell
E_F	Elastizitätsmodul des Füllstoffs	78 GPa	[180]
K_M	Kompressionsmodul der Matrix	2,53 GPa	Berechnet
K_F	Kompressionsmodul des Füllstoffs	39,4 GPa	Berechnet
G_M	Schubmodul der Matrix	1,17 GPa	Berechnet
G_F	Schubmodul des Füllstoffs	33,3 GPa	Berechnet
ν_M	Querkontraktionszahl der Matrix	0,3	[181]
ν_F	Querkontraktionszahl des Füllstoffs	0,17	[182]

Abbildung 65 gibt eine grafische Komparation der beiden genannten mathematischen Modelle mit den experimentell ermittelten Beträgen des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten für ein System gefüllt mit divergenten Gewichtsanteilen an SiO₂ ($d_{50} = 15$ nm) wieder.

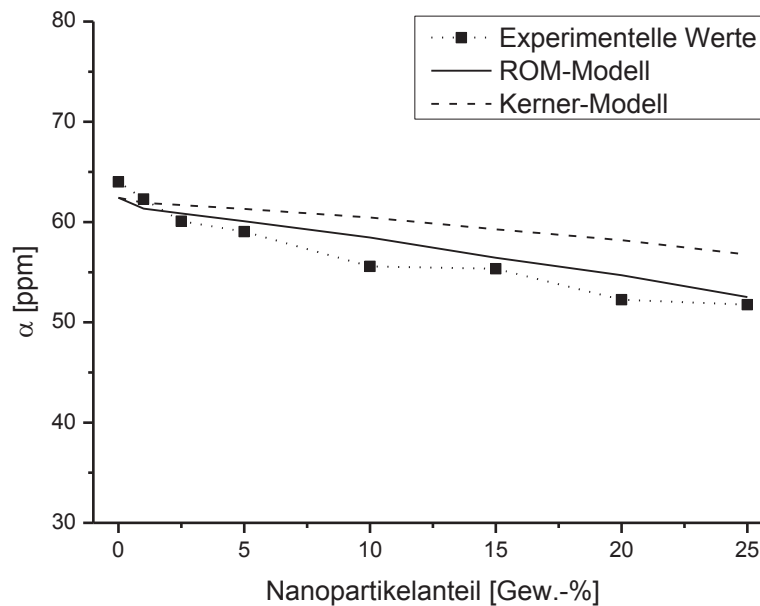


Abbildung 65: Kollation experimentell ermittelter thermischer Längenausdehnungskoeffizienten gegenüber zwei differenten mathematischen Modellen eines mit divergenten Gewichtsanteilen an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) gefüllten BFDGE-MHHPA Systems.

Bemerkenswerter Weise vermag keines der beiden aufgeführten mathematischen Modelle die experimentell ermittelten thermischen Längenausdehnungskoeffizienten mit adäquater Präzision zu beschreiben. Da jedoch die Generierung der Daten der Volumenexpansionen der Polymerwerkstoffe unter trivialisierenden Bedingungen^v erfolgte, unterliegen die Beträge einer fehlerbehafteten Fluktuation.

Im Rahmen der Messgenauigkeit ist das *Rule of Mixture* (ROM) Modell in der Lage die experimentell ermittelten Expansionsbeträge approximativ zu beschreiben. Demnach erfolgt die Expansion des Polymerwerkstoffes durch zwei divergente Phänomene. Sowohl die polymere Matrix als auch der inkorporierte Füllstoff expandieren unabhängig voneinander, wodurch – je nach Volumenanteil der betrachteten Materie – die Gesamtexpansion der Matrix sich aus beiden Teilbeträgen zusammensetzt. Die vorliegenden Resultate suggerieren, dass der Einfluss der Interphase auf die thermische Expansion des Polymers von marginalem Ausmaß bzw. eine Absenz der Interphase gegeben ist.

Die Inkorporation organischer Füllstoffe sollte aufgrund der eklatant differenten Natur der Partikel einen entsprechend divergenten Verlauf der thermischen Längenausdehnungskoeffizienten gegenüber den anorganischen Nanopartikel aufweisen, welcher in Abbildung 66 grafisch wiedergegeben wird.

^v Ledigliche Messung einer uniaxialen Volumenexpansion

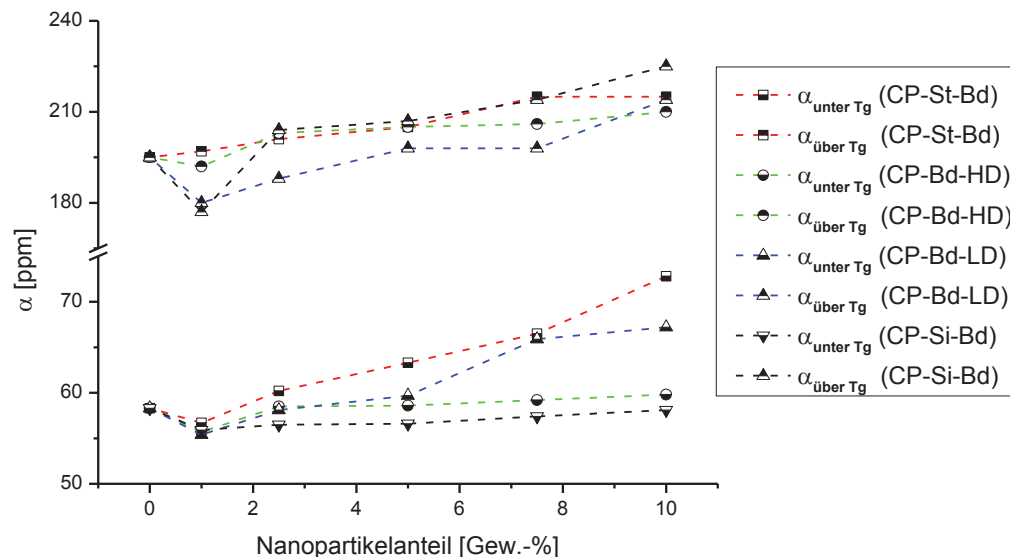


Abbildung 66: BFDGE-MHHPA Basissystem mit einem invariablen Gewichtsanteil von 10 % an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) und divergenten Anteilen an diversen organischen Füllstoffen.

Aus erster Instanz wird ersichtlich, dass alle organischen Füllstoffe das Expansionsvermögen der polymeren Matrix begünstigen und folglich dieses steigern. Dieser Umstand findet seine kohärente Kausalität in der Natur der Partikel. Da sich diese, ebenso wie die Peripherie, aus Makromolekülen zusammensetzen, führt die Substitution der Matrix durch den organischen Füllstoff zur Inkorporation beinahe selbigen Materials, wodurch pro Volumeneinheit keine Regression an polymerer Materie gegeben ist. Bemerkenswerterweise liegt bei einem Gewichtsanteil von 1 % für alle gegebenen Systeme ein Expansionsbetrag vor, welcher gegenüber der Referenzmatrix marginal geringer ausfällt. Eine mögliche Hypothese ist, dass die inkorporierten Füllstoffe pro Volumeneinheit die vorhandenen anorganischen Partikel aus den korrespondierenden Arealen verdrängen, wodurch der interpartikuläre Abstand Letzterer einer Regression unterliegt und somit die interpartikulären Interaktionen die Expansion der Matrix inhibieren.

Unterhalb der Glasübergangstemperatur bewirkt CP-St-Bd den höchsten Expansionsbetrag. Zum einen vermögen die sterisch anspruchsvollen aromatischen Ringe der Styrolkomponente den thermischen Längenausdehnungskoeffizienten zu beeinflussen, zum anderen liegt mit der Butadienkomponente ein elastomeres Material vor, welches gegenüber der duromeren Peripherie ein gesteigertes Expansionsvermögen aufweist. Erwartungsgemäß weist der CP-Bd-LD Füllstoff einen höheren Längenausdehnungskoeffizienten auf als im Falle der CP-Bd-HD Partikel, da eine Restriktion der Mobilität der Polymerketten im Falle des Ersteren durch die geringere Quervernetzungsichte nicht gegeben ist. Der anorganische Anteil des CP-Si-Bd Füllstoffs bewirkt im Vergleich zu den restlichen Partikelarten ein geringeres Expansionsvermögen dieser Füllstoffklasse. Da die Überschreitung der Glasübergangstemperatur der Matrix mit der Transition der Glasübergangstemperatur der inkorporierten Füllstoffe einhergeht, weisen alle untersuchten Systeme in diesem Temperaturbereich höhere Expansionsbeträge auf. Die Werte der Längenausdehnungskoeffizienten koinzidieren im Falle der CP-St-Bd und CP-Bd-LD Füllstoffe, wobei Letztere im betrachteten Verlauf die geringsten Beträge aufweisen. Als mögliche Hypothese seien die relativ kleinen Medianwerte bzw. die homogene Größendistribution dieser Partikelfraktion genannt. In Folge des gesteigerten Ausmaßes an Kettenquervernetzungen der CP-Bd-HD Partikel weisen diese im Endwert erwartungsgemäß das geringste Expansionsvermögen auf.

Der verhältnismäßig geringe Expansionsbetrag des anorganischen Anteils des CP-Si-Bd Füllstoffs unterliegt aufgrund des höheren Quantums an organischer Materie dieser Füllstoffklasse einer Superpositionierung. Da zumal diese Partikelart die größten Partikeldurchmesser als auch die heterogenste Größendistribution aller inkorporierten Füllstoffklassen aufweist, verursacht CP-Si-Bd oberhalb der Glasübergangstemperatur den größten Expansionsbetrag. Während anorganische Füllstoffe das Expansionsvermögen inhibieren, begünstigen organische Füllstoffe dieses. Die Inkorporation aleatorischer Gewichtsanteile an organischen Nanopartikel steigert den Betrag des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten des polymeren Werkstoffes, wodurch ein äußerst divergentes Expansionsvermögen zwischen Metallkonduktor und Hochspannungsisolierung vorherrscht, infolgedessen thermomechanische Spannungen die resultierende Konsequenz darstellen.

Jenseits der nanopartikulären Füllstoffe bewirkt die Härtingsstöchiometrie einen nicht zu diffamierenden Einfluss auf das Expansionsvermögen des Polymerwerkstoffes. Abbildung 67 a) illustriert hierbei den Einfluss divergenter Anteile der Härtermonomere bzw. b) den Einfluss divergenter Anteile an Beschleuniger auf den thermischen Längenausdehnungskoeffizienten.

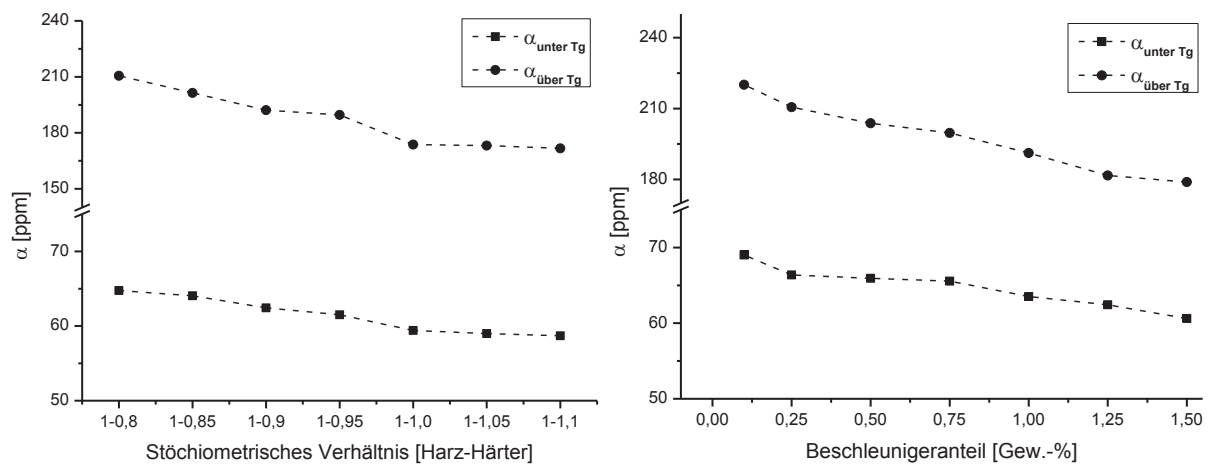


Abbildung 67: Thermische Längenausdehnungskoeffizienten eines ungefüllten BFDGE-MHHPA Systems mit divergenten Anteilen an Härter a) bzw. divergenten Anteilen an Beschleuniger b).

Der grafische Verlauf beider thermischer Längenausdehnungskoeffizienten in Abbildung 67 tritt sowohl oberhalb als auch unterhalb der Glasübergangstemperatur als beinahe lineare Regression zutage. Aufgrund der anhydridisch understöchiometrischen Härtung der Polymere in Abbildung 67 a) und dem damit verbundenem Quantum an unreaktierten Epoxidharzmonomeren weist der Werkstoff ein gesteigertes Expansionsvermögen auf, da die verbliebenden sterisch voluminösen Monomere einen plastifizierenden Einfluss auf das vernetzte Makromolekül ausüben. Bei Variation der Härtingsstöchiometrie in Direktion zur anhydridisch überstöchiometrischen Härtung resultieren die verminderten Beträge des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten aufgrund des erhöhten Ausmaßes an Polymerkettenquervernetzungen, wodurch die Netzwerkdicke einer Transgression unterliegt und somit die Makromolekülmobilität restriktiert wird. Während epoxidharzmonomerreiche Prepolymerformulierungen durch Homopolymerisation und den damit verbundenen Etherbindungen polymerisieren, entstehen in Präsenz suffizienter Mengen an Härtermonomeren vornehmlich unflexiblere Esterbindungen, welche in der Lage sind additional das Expansionsvermögen des Formstoffes zu vermindern.

Der kausale Zusammenhang, dass eine Regression des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten über das Harz-Härter Verhältnis von 1-1 weiterhin detektierbar ist, liegt in der Tatsache begründet, dass im Verlauf der Polymerisierung das entstehende Makromolekül die Mobilität der unreaktierten Epoxidharzmonomere inhibiert. Um dieses Quantum an lokal inhaftierten Monomeren in die Polymerisierung einzubinden, ist ein Exzess an Härtermonomeren vonnöten, welche sich zwangsläufig in der lokalen Peripherie der Harzmonomere befinden müssen^[154]. Abbildung 67 b) zeigt einen, dem vorherig erörterten Fall, konsistenten Verlauf. Bei insuffizienten Mengen an Härtingsbeschleunigeranteilen wird ein ebenso insuffizientes Quantum an anionischen Polymerisationen generiert, deren Resultat ein gering quervernetztes Makromolekül ist. Je höher der Anteil des Härtingsbeschleunigers, desto mehr Monomere befinden sich in der lokalen Peripherie des Ersteren und vermögen so in den generierten anionischen Polymerisationen zu partizipieren. Im Zuge des daraus gesteigerten Ausmaßes an Polymerkettenquervernetzungen und der damit verbundenen Restriktion der Makromolekülmobilität geht eine Regression des Expansionsvermögens einher. Da die zugegebenen Härtingsbeschleunigerredukte eine kovalente Anbindung innerhalb des Makromoleküls finden, üben diese folglich keinen plastifizierenden Effekt auf das generierte Polymer aus.

5.2.4 Wärmeleitfähigkeiten

Um eine thermisch bedingte Materialdegradation der polymeren Hochspannungsisolierung zu prohibieren, ist eine adäquate intermaterielle Wärmedissipation vonnöten. Aufgrund der fulminanten Ausgangsbeträge der Wärmeleitfähigkeiten keramischer Füllstoffe vermögen diese eine Transgression der Kompositwärmeleitfähigkeit zu initiieren. Kohärenter Weise sollte sich eine thermisch bedingte Materialdegradation bei Inkorporation adäquater Füllstoffanteile inhibieren, womit stromerzeugende Anlagen bei höheren Auslasten betrieben werden können. Abbildung 68 gibt die Wärmeleitfähigkeiten eines BFDGE-MHPPA Systems bei unterschiedlichen Temperaturen wieder, welches mit divergenten Gewichtsanteilen an diversen anorganischen Nanopartikel gefüllt vorliegt.

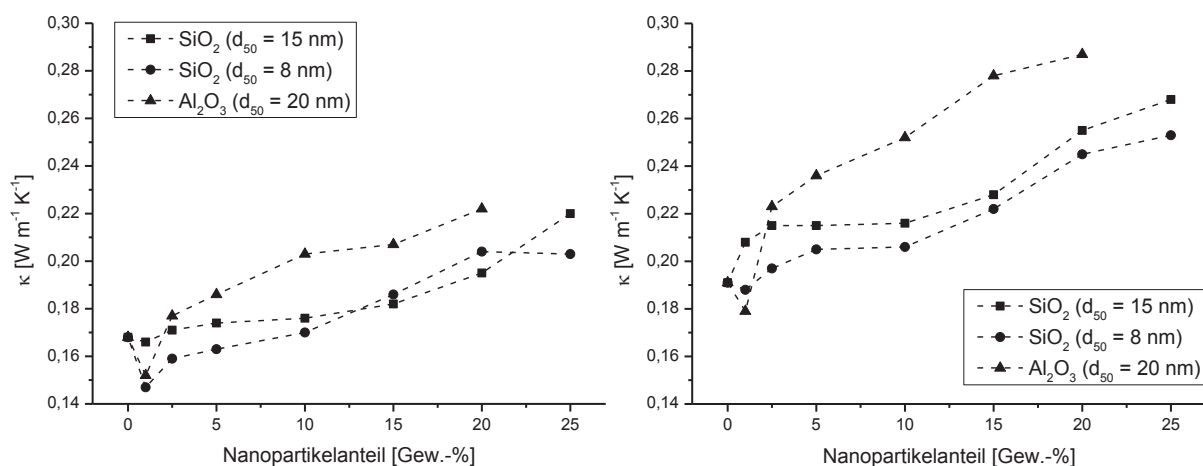


Abbildung 68: Wärmeleitfähigkeiten eines BFDGE-MHPPA Systems bei 25 °C (links) bzw. 135 °C (rechts) gefüllt mit divergenten Anteilen an diversen anorganischen Nanopartikel.

In beiden abgebildeten grafischen Verläufen ist eine konsistente Transgression der Wärmeleitfähigkeiten zu vernehmen, wobei im Falle der Aluminiumoxidpartikel die Wärmedissipation die höchsten Beträge aufweist.

Aufgrund der Überschreitung der Glasübergangstemperatur der polymeren Matrix, wodurch Makromolekülkettensegmente in der Lage sind mikro-brownsche Bewegungen auszuführen, ist die Möglichkeit einer konvektiven intermateriellen Wärmedissipation gegeben, wodurch gesteigerte Beträge der Wärmeleitfähigkeiten der korrespondierenden Systeme detektierbar sind. Das Wärmedissipationsvermögen keramischer Füllstoffe weist eine Abhängigkeit gegenüber der Kristallstruktur der inkorporierten Spezies auf. Infolge der Diskrepanzen der Materialeigenschaften zwischen Matrix und Füllstoff kommt es vor allem an den Grenzflächen beider Materien zur Phononenstreuung, zumal die Dimensionen der inkorporierten Nanopartikel etliche Größenordnungen kleiner sind als die freie Weglänge der Phononen. Ebenso vermögen Inhomogenitäten in der Interphase eine Regression der Kompositwärmedissipation zu forcieren, da etwaige Lufteinschlüsse mit einem Betrag von $0,0024 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ eine deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit als die verwendeten Materialien aufweisen ^[183]. Infolgedessen weist die resultierende Kompositwärmeleitfähigkeit starke Diskrepanzen gegenüber den Ausgangsbeträgen der interagierenden Materialien auf ^[184]. Je größer dabei die Dimension des inkorporierten Füllstoffs bzw. je kleiner die spezifische Füllstoffoberfläche und damit das Ausmaß der Interaktionen zwischen Partikel und Peripherie ist, desto weniger unterliegt die Propagation der Phononen einer Inhibierung durch Streuungsphänomene. Bei entsprechend hohen Füllstoffanteilen vermögen, in Analogie zu dem postulierten Modell nach Rätzke, die interpartikulären Abstände eine kritische Distanz zu unterschreiten, wodurch die Interphasen benachbarter Partikel einer Superpositionierung unterliegen. Als Folge sollte das Quantum heterogener Matrix-Füllstoff Grenzflächen einer Regression unterliegen und somit die Kompositwärmeleitfähigkeit einen unsteten Anstieg aufzeigen, da Phononenstreuungsphänomene in marginaleren Ausmaßen auftreten. Da die Wärmedissipationsbeträge der untersuchten Systeme selbst bei höheren Füllstoffanteilen keine sprunghafte Transgression aufweisen, ist eine Absenz der Interphase erwägar bzw. die Ausbildung einer perkolierenden Interphase unwahrscheinlich ^[185].

Um eine annähernde Identifikation des vorliegenden Mechanismus der Wärmedissipation darzulegen sollen im Folgenden zwei divergente mathematische Modelle zur Kollation zwischen theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Werten dienen. Im Falle völliger Absenz sämtlicher Matrix-Füllstoff Interaktionen lässt sich die Kompositwärmeleitfähigkeit aus den Ausgangsbeträgen der korrespondierenden Materialien berechnen, deren Anteil durch Gewichtung mit den jeweiligen Volumenfraktionen determiniert wird ^[186]:

$$\kappa_K = \kappa_M V_M + \kappa_F V_F \quad (5.16)$$

Hierbei sind κ_M und κ_F die Wärmeleitfähigkeitsbeträge von Matrix bzw. Füllstoff und V_M respektive V_F die Volumenfraktionen von Matrix und Füllstoff. Bei Präsenz etwaiger Interaktionen zwischen den Partikel und der umgebenden Peripherie berechnet sich die resultierende Kompositwärmeleitfähigkeit nach dem Modell von Lewis und Nielsen ^[186, 187]:

$$\kappa_K = \kappa_M (1 + \xi \eta V_F / 1 - \Phi \eta V_F) \quad (5.17)$$

Mit:

$$\eta = (\kappa_F - \kappa_M) / (\kappa_F + \xi \kappa_M) \quad (5.18)$$

Und:

$$\Phi = 1 + (1 - V_M/V_M^2)V_F \quad (5.19)$$

Hierbei sind κ_M , κ_F , V_M und V_F die Wärmeleitfähigkeiten bzw. Volumenfraktionen von Matrix und Füllstoff. ξ bezeichnet das Ausmaß des Aspektverhältnisses, Struktur und Orientierung der dispergierten Partikel und kann im Falle homogen verteilter Sphären mit 1,5 determiniert werden. Die für die Gleichungen 5.16 – 5.19 notwendigen Parameter werden nachfolgend in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Physikalische Parameter von Matrix und Füllstoff.

Parameter	Beschreibung	Betrag	Referenz
κ_M	Wärmeleitfähigkeit der ungefüllten Matrix	$0,168 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Experimentell
κ_F	Wärmeleitfähigkeit des Füllstoffs	$1,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[188]
ξ	Füllstofffaktor	1,5	[186]

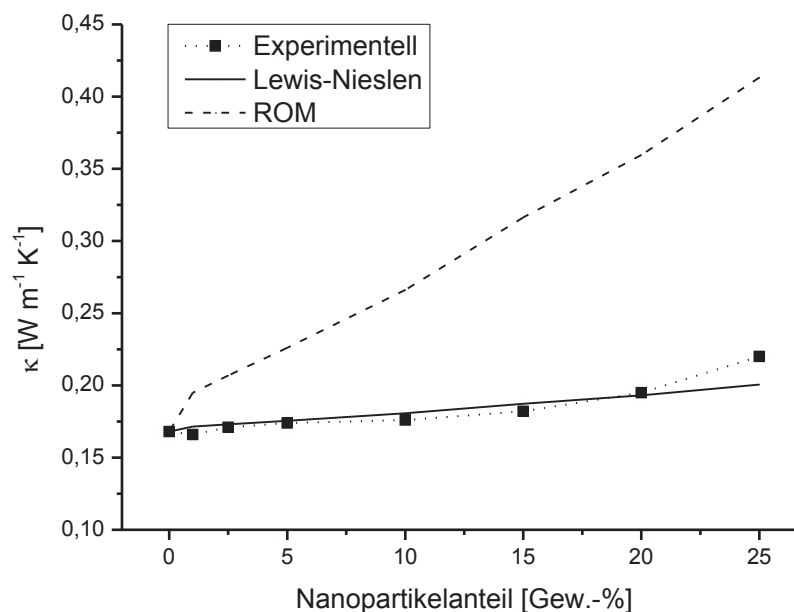


Abbildung 69: Kollation experimentell ermittelter Wärmeleitfähigkeiten gegenüber zwei mathematischen Modellen eines mit divergenten Gewichtsanteilen an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) gefüllten BFDGE-MHHPA Systems.

Das *Rule of Mixture* Modell (ROM, Gleichung 5.16) prognostiziert eine Kompositwärmeleitfähigkeit, welche gegenüber den experimentell ermittelten Werten eklatante Diskrepanzen aufweist und diese deutlich überschätzt, wohingegen das Lewis-Nielsen Modell in der Lage ist, die experimentellen Werte mit zulänglicher Präzision wiederzugeben. Die Inklusion der Phononenstreuungsphänomene an den Matrix-Füllstoff Grenzflächen ist eine sich daraus ergebende kohärente Konsequenz. Da die Oberflächenmodifikation die Matrix-Füllstoff Interaktionen determiniert, übt diese somit ebenso einen Einfluss auf das Wärmedissipationsvermögen des Komposits aus.

So kommt es, dass in Abbildung 68 die kleineren Siliziumdioxidpartikel geringere Kompositwärmeleitfähigkeiten aufweisen, da durch die größere spezifische Füllstoffoberfläche und dem damit verbundenen gesteigerten Ausmaß an Interaktionen zwischen Peripherie und inkorporierten Füllstoff dies vermehrt zu Phononenstreuungsphänomenen führt ^[189].

Agglomerate dagegen vermögen die Wärmeleitfähigkeit des polymeren Werkstoffs zu erhöhen, da in den geclusterten Arealen keine heterogenen Grenzflächen emergieren, an denen die propagierenden Phononen einer forcierten Streuung unterliegen. Dieser Umstand vermag die zumal höhere Wärmeleitfähigkeit der Aluminiumoxidpartikel gegenüber dem Siliziumdioxidfüllstoff zu superpositionieren und folglich die höchsten Kompositwärmeleitfähigkeiten aller inkorporierten Spezies aufzuweisen ^[188].

Des Weiteren restriktieren die Interaktionen zwischen Matrix und dem darin dispergierten Füllstoff die Mobilität der mit der Partikeloberfläche interagierenden Polymerketten, wodurch eine Regression der konvektiven Wärmedissipation via Makromolekülsegmente forciert wird ^[190]. Bei entsprechend adäquater Oberflächenmodifikation sind die Polymerketten der Matrix in der Lage kovalente Bindungen mit der Oberfläche des inkorporierten Füllstoffs auszubilden. So vermögen Härtermonomere mit an der Partikeloberfläche befindlichen Oxiranfunktionalitäten eine kovalente Bindung auszubilden, wodurch bei Iteration dieses Vorgangs das Ausmaß an konvektiver Wärmedissipation gesteigert werden kann ^[191].

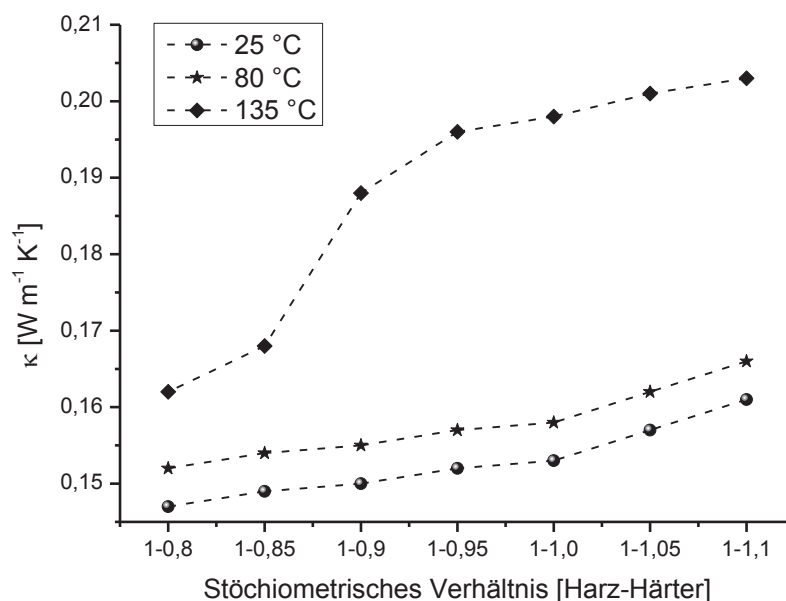


Abbildung 70: Wärmeleitfähigkeiten eines BFDGE-MHHPA Systems mit differenten Härtingsstöchiometrien bei divergenten Temperaturen.

Aus Abbildung 70 wird ersichtlich, dass die Wärmeleitfähigkeit des polymeren Werkstoffs in simultaner Weise mit der Härtingsstöchiometrie steigt. Aufgrund des gesteigerten Ausmaßes an Quervernetzungen bzw. der daraus resultierenden gesteigerten Netzwerkdichte vermag das Polymer die eingebrachte Wärme durch Konvektion über die Kettensegmente zu dissipieren. Fundiert wird diese Hypothese durch die Tatsache, dass die Wärmeleitfähigkeit bei entsprechend gesteigerten Temperaturen ebenso erhöhte Beträge aufweist, da die Makromoleküle einem gesteigerten Ausmaß an thermischen Fluktuationen unterliegen.

Unter der Prämisse kovalenter Verknüpfungen zwischen Füllstoff und Matrix vermag die Wärmeleitfähigkeit nanopartikulär gefüllter Polymersysteme ebenso einer Transgression zu unterliegen. Abbildung 71 gibt die Wärmeleitfähigkeiten eines bi-modal gefüllten Systems wieder. Über den gesamten grafischen Verlauf ist eine eklatante Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des polymeren Werkstoffs vom Packungskoeffizienten der inkorporierten Partikel detektierbar.

Der in Abbildung 58 berechnete maximale Packungskoeffizient dieses Systems sollte bei einem Verhältnis von 50 - 50 Vol.-% (SiO_2 , $d_{50} = 15 \text{ nm}$ zu 8 nm) emergieren. Offensichtlich ist eine gewisse Diskrepanz zwischen dem berechneten und dem tatsächlichen maximalen Packungskoeffizienten gegeben, da die maximale Wärmeleitfähigkeit bei einem Verhältnis von 75 - 25 Gew.-% auftritt. Da bei maximal möglicher Packung der inkorporierten Partikel die interstitiellen Areale durch kleinere Partikel aufgefüllt werden und dadurch der interpartikuläre Abstand einer Regression unterliegt, ergibt sich daraus die Möglichkeit die auftretende Wärme durch interpartikuläre Konvektion zu dissipieren.

Folglich vermag das Wärmedissipationsvermögen des Polymers das größte Betragsinkrement bei exakt diesem Partikelverhältnis und dem daraus resultierenden maximalen Packungskoeffizienten aufzuweisen.

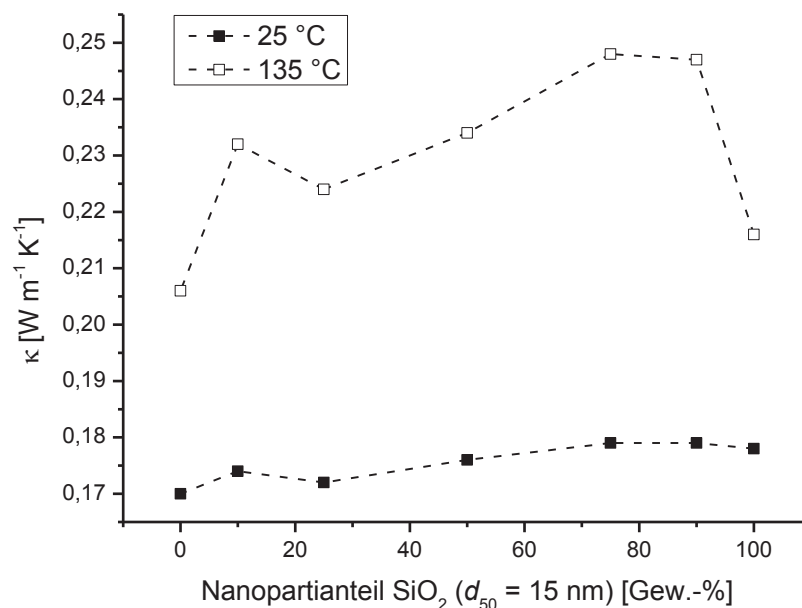


Abbildung 71: Wärmeleitfähigkeiten eines bi-modal gefüllten BFDGE-MHHPA Systems mit divergenten Partikelfractionen auf SiO_2 -Basis mit Medianwerten von 15 nm und 8 nm (10 Gew.-%).

Da Phononenstreuungsphänomene eine sich ergebende Konsequenz der heterogenen Matrix-Füllstoff Grenzflächen sind, welche wiederum aufgrund divergenter Materialeigenschaften emergieren, sollten im Falle inkorporierter organischer Füllstoffe differente grafische Verläufe zutage treten, welche in Abbildung 72 wiedergegeben werden ^[192].

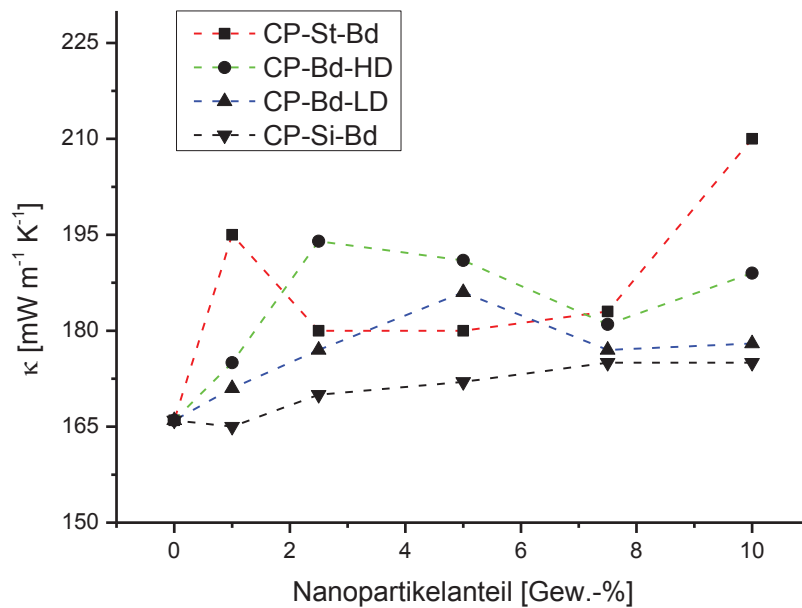


Abbildung 72: Wärmeleitfähigkeiten eines BFDGE-MHHPA Systems mit einem invariablen Gewichtsanteil von 10 % an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) und divergenten Anteilen an diversen organischen Füllstoffen bei 25 °C.

Klar ersichtlich wird, dass sämtliche organische Füllstoffe die Wärmeleitfähigkeit des Komposits in relativ unrelevantem Ausmaß zu steigern vermögen, da diese aufgrund ihrer polymeren Natur geringe Ausgangswärmeleitfähigkeiten aufweisen.

Die Partikel der CP-St-Bd Fraktion zeigen einen sehr diffusen Verlauf der Kompositwärmeleitfähigkeit, jedoch sind diese in der Lage aufgrund der voluminösen Styrolanteile und der gegebenen Netzwerkdicke die emergierende Wärme über Konvektionsprozesse zu dissipieren, zumal aufgrund der polymeren Natur keine heterogenen Matrix-Füllstoff Grenzflächen gegeben sind. Erwartungsgemäß bewirken die CP-Bd-HD Partikel höhere Wärmedissipationsbeträge als jene im Falle des CP-Bd-LD Füllstoffs, da Erstere in Analogie zu den CP-St-Bd Partikel ein erhöhtes Ausmaß an Quervernetzungen und somit eine gesteigerte Netzwerkdicke aufweisen, wodurch die intermaterielle Wärme via Konvektion dissipiert werden kann.

Wenngleich die Fraktion der CP-Si-Bd Partikel die größten Durchmesser aufweisen und somit das Ausmaß der Phononenstreuungsphänomene marginal ausfallen sollte, ist in diesem Falle die Kompositwärmeleitfähigkeit am geringsten, da aufgrund des anorganischen Anteils die Eventualität einer heterogenen Matrix-Füllstoff Grenzfläche und der damit verbundenen Phononenstreuung gegeben ist, welche durch das infinitesimale Wärmedissipationsvermögen des übrigen organischen Partikelmaterials nicht nivelliert werden kann.

5.2.5 Glasübergangstemperaturen

Eine simple Möglichkeit ohne konstruktuelle Modifikation eine Ausnutzungssteigerung vorhandener Generatoren zu effektuieren, ist die Realisierung deren Einsatzes bei höheren innerbetrieblichen Temperaturen. Als limitierende Variable kommt hierbei der Glasübergangstemperatur des Hochspannungsisolatorpolymersystems eine fundamentale Rolle zuteil, da bei Transition dieser diverse physikalische Parameter des Polymers differente Verhaltensmuster aufweisen und dadurch ein störungsfreier Betrieb der gesamten stromerzeugenden Anlage nicht mehr kalkulierbar ist. Gegenwärtig wird die maximale Einsatztemperatur polymerer Isolierungen durch Kriterien der Wärme-Klasse-F (155 °C) determiniert, wobei nach Möglichkeit die tatsächliche Betriebstemperatur deutlich unter diesem Grenzwert gehalten wird, um eventuelle Materialdegradationen bzw. unkalkulierbare Verhaltensmuster der Isolierung zu umgehen.

Dabei können die in der polymeren Hochspannungsisolierung inkorporierten Nanopartikel als inerte Materialkomponenten betrachtet werden, da deren Präsenz keinen detektierbaren Einfluss auf die Netzwerkdicke des Makromoleküls ausüben sollte. Die bisherigen Erkenntnisse lassen jedoch keinen Zweifel an dem Umstand, dass die katalytisch aktive Partikeloberfläche durchaus in der Lage ist mit der umgebenden Matrix sowohl physikalisch als auch chemisch zu interagieren und somit eine gewisse Manipulation der Peripherie einzuleiten. Der Einfluss der nanopartikulären Füllstoffe wird in der Literatur jedoch kontrovers diskutiert, wobei Transgressionen und Regressionen der Glasübergangstemperatur dokumentiert wurden. Abbildung 73 gibt die Glasübergangstemperaturen eines BFDGE-MHHPA Systems wieder, welches mit divergenten Anteilen an diversen anorganischen Füllstoffen vorliegt.

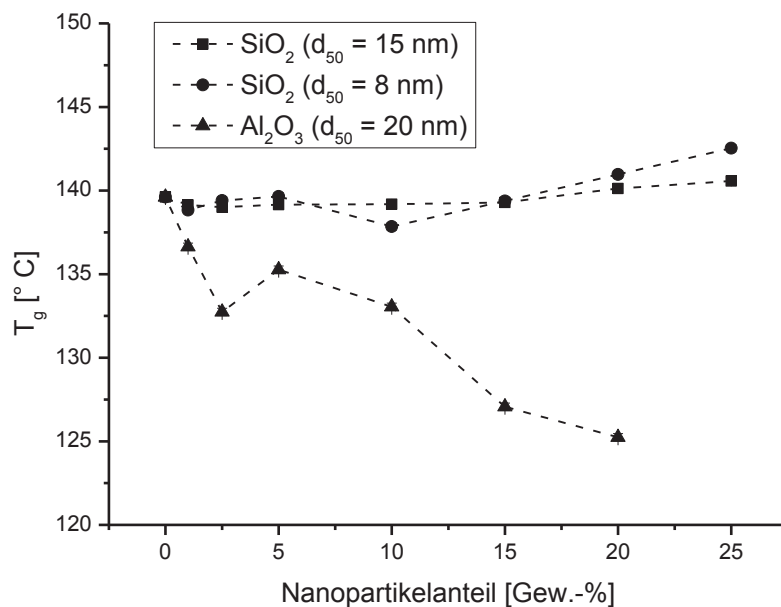


Abbildung 73: Glasübergangstemperaturen eines BFDGE-MHHPA Systems gefüllt mit divergenten Gewichtsanteilen an diversen anorganischen Nanopartikeln.

Bei Betrachtung der grafischen Verläufe in Abbildung 73 lassen sich zum Teil eklatante Diskrepanzen festmachen. So ist im Falle der Siliziumdioxidpartikel mit einem Medianwert von 8 nm eine konsistente Transgression der Glasübergangstemperatur gegeben, wohingegen die größeren Analoge dieser Partikelfraktion eine lediglich infinitesimale Transgression verursachen.

In konträrem Verhältnis zu den bereits genannten Füllstoffklassen stehen die Aluminiumoxidpartikel, welche eine immense Regression der Glasübergangstemperatur herbeiführen.

Variationen der T_g resultieren als Folge differenter Beträge des Molekulargewichts und der Netzwerkdicke bzw. Taktizität des Makromoleküls. Letztlich vermögen auch unreaktierte Edukte, welche sich in adsorbierter Form an der Partikeloberfläche vorfinden können, die Glasübergangstemperatur zu mindern, wobei die Möglichkeit dieser adsorbierten Spezies von unwahrscheinlichem Ausmaß ist, da im Zuge beschleunigter Polymerisationen die zur Ausbildung eines quervernetzten Makromoleküls benötigte Zeitspanne exorbitant geringer ist als jene zur Adsorption der Monomere an der Partikeloberfläche. Als sich ergebende kohärente Konsequenz sind es die Interaktionen zwischen Matrix und Füllstoff, welche die Glasübergangstemperatur eines Makromoleküls zu beeinflussen vermögen ^[193, 194]. Bei Präsenz funktioneller Gruppen adäquater Polaritäten wie Oxiran- bzw. Amineinheiten an der Partikeloberfläche, ergibt sich die Möglichkeit signifikanter Interaktionen zwischen dem betrachteten Partikel und der lokalen Peripherie, wodurch die mit der Partikeloberfläche interagierenden Kettensegmente einer Inhibierung ihres Mobilitätsvermögens unterliegen. Wenngleich van-der-Waals Wechselwirkungen in simultaner Weise eine Transgression der Glasübergangstemperatur forcieren können, so sind es eher die Verknüpfungen zwischen Partikel und Matrix, welche in der Lage sind, die Polymerkettenmobilität in solchem Ausmaß zu restriktieren, dass eine signifikante Steigerung der T_g zutage tritt. Liegen jedoch Matrix-Füllstoff Interaktionen exzessiver Größenordnungen vor, so vermag die Viskosität der Reaktivmasse im Zuge der Polymerisierung derartige Dimensionen anzunehmen, dass die Monomermobilität restriktiert wird und letztlich die Quervernetzung des Polymers einer Inhibierung unterliegt, wodurch eine Regression der Glasübergangstemperatur emergieren kann ^[195].

Als Folge der größeren spezifischen Oberfläche der kleineren Siliziumdioxidpartikel und dem damit verbundenen gesteigerten Ausmaß an Matrix-Füllstoff Interaktionen, welche in der lokalen Peripherie des Füllstoffs die Kettenmobilität der polymeren Matrix vermindern, induzieren diese eine Transgression der T_g ^[196]. Bezüglich des grafischen Verlaufes der mit Aluminiumoxid gefüllten Systeme ergeben sich differente Argumentationen. So vermögen im Falle marginal ausgeprägter Interaktionen zwischen der Matrix und dem inkorporierten Füllstoff die dispergierten Partikel als Quervernetzungsobstrukte gegenüber dem sich ausbildenden Makromolekül zu fungieren zumal die linearen Ketten der Oberflächenmodifikation in signifikanten Größenordnungen die Peripherie penetrieren, wodurch die unweit der Partikel befindlichen Kettensegmente als freies Polymervolumen deklariert werden können, deren Mobilität gegenüber dem quervernetzten Polymer deutlich höher ausfällt. Des Weiteren können, bedingt durch den Herstellungsprozess, nanopartikuläre Füllstoffe sowohl Wasser als auch organische Bestandteile an deren Oberfläche adsorbieren. Als Folge resultieren repulsive Wechselwirkungen zwischen Matrix und Füllstoff, deren plastifizierender Effekt ein abgleiten der Kettensegmente fördert, wodurch eine Regression der Glasübergangstemperatur forciert werden kann ^[197, 198].

Sofern kovalente Verknüpfungen zwischen Matrix und Füllstoff eine Transgression der Glasübergangstemperatur forcieren, sollte ein komparabler Trend im Falle ungefüllter Systeme emergieren, welche sowohl mit divergenten Härtermonomeranteilen als auch Beschleunigeranteilen polymerisiert wurden.

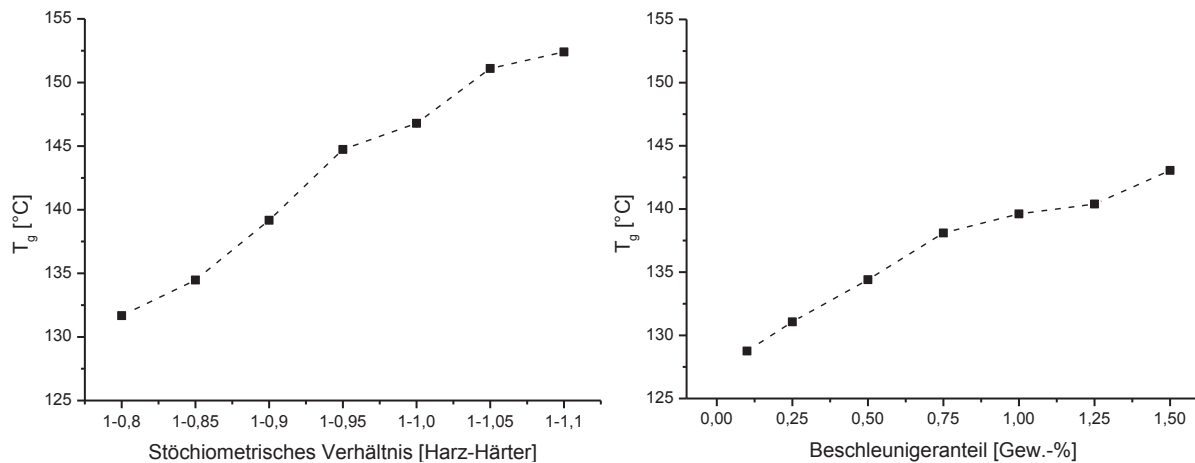


Abbildung 74: Glasübergangstemperaturen eines BFDGE-MHHPA Systems mit divergenten Anteilen an Härtermonomeren (links) respektive divergenter Anteile an Beschleuniger (rechts).

Im Falle der Härtungsstöchiometrievariation (Abbildung 74 links) ist eine konsistente Transgression der Glasübergangstemperatur zu vernehmen, da die gesteigerte Netzwerkichte des Polymers mit einer Restriktion der Makromolekülmobilität einhergeht^[199]. Dieser Umstand untermauert die Hypothese der durch kovalente Matrix-Füllstoff Bindungen induzierten Transgression der T_g nanopartikulär gefüllter Polymere. Im Zuge der Polymerisation vermögen Härtermonomere zu isomerisieren, wodurch ein inkrementeller Bedarf dieser besteht, weshalb selbst über das stöchiometrische Verhältnis von 1-1 eine Komparation der Glasübergangstemperatur gegeben ist, deren zusätzliche Beträge jedoch marginaler ausfallen, da bei Eventualität unreaktierter Härtermonomere diese einen plastifizierenden Einfluss auf das Makromolekül ausüben und somit die Transgression der T_g superpositionieren können^[200].

Bei Betrachtung der Variation an Härtungsbeschleunigeranteilen (Abbildung 74 rechts) sind bis zu einem Gewichtsanteil von 1 % die komparativsten Inkremente detektierbar, da unterhalb dieses Schwellwerts ein insuffizientes Ausmaß an anionischen Polymerisationen vorhanden ist, wodurch ein signifikantes Quantum an Edukten in unbeschleunigten Härtungen partizipiert. Die kohärente Konsequenz bilden die sich ergebenden Etherbindungen, welche von flexiblerer Natur sind als die in den beschleunigten Polymerisationen entstehenden Esterbindungen. Die Generierung Ersterer vermag einen suppressiven Einfluss auf die Transgression der Glasübergangstemperatur auszuüben^[201].

Resümierend kann die Komparation der Glasübergangstemperatur eines nanopartikulär gefüllten Systems durch die kovalenten Verknüpfungen zwischen dem inkorporierten Füllstoff und der umgebenden Matrix konstatiert werden. Kohärenter Weise erscheinen interphaseninduzierte physikalische Adsorptionen bzw. Variationen der Kettenmobilität als unwahrscheinlich. Im Falle inkorporierter organischer Füllstoffe sollten sich bei Betrachtung der sich einstellenden Glasübergangstemperaturen der betrachteten Systeme differente Verläufe ergeben, welche in Abbildung 75 illustriert werden.

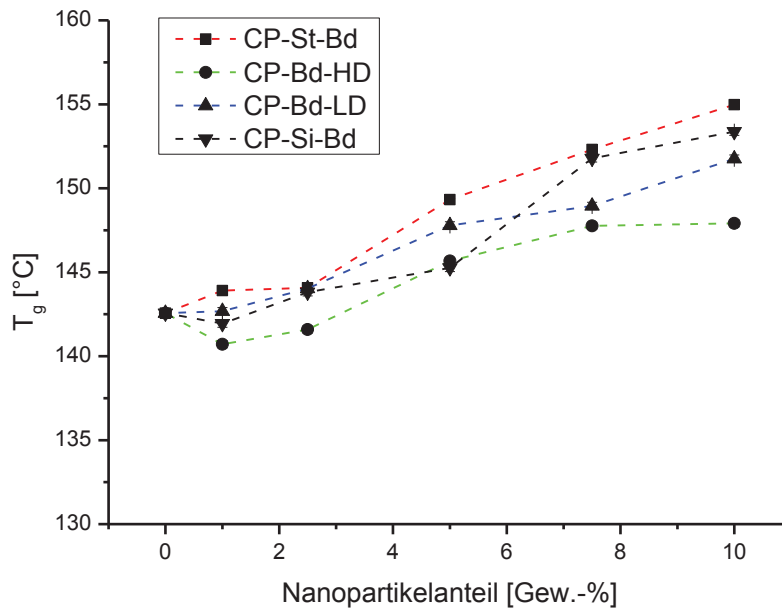


Abbildung 75: Glasübergangstemperaturen eines BFDGE-MHHPA Systems mit einem invariablen Gewichtsanteil von 10 % an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) und divergenten Anteilen an diversen organischen Füllstoffen.

In erster Instanz ist eine signifikante Transgression der Glasübergangstemperaturen aller untersuchten Systeme gegeben, welche mit organischen Füllstoffen beaufschlagt wurden, deren Kausalität sich in der simultanen Inkorporation von BADGE-Monomeren findet, da die organischen Füllstoffe in dieser Epoxidharzmatrix dispergiert vorlagen. Folglich lassen sich lediglich approximative Konklusionen ableiten, da heterogene Matrix-Füllstoff Grenzflächen in allen mit organischen Partikel gefüllten Systemen, aufgrund der nahezu identischen polymeren Natur der interagierenden Spezies, nicht zu emergieren vermögen, worauf als sich ergebendes Resultat ein invariabler Verlauf der Glasübergangstemperaturen zu vernehmen wäre ^[202]. Da aufgrund der konsistenten Oberflächenmodifikation aller Partikelfractionen marginale Matrix-Füllstoff Interaktionen resultieren, ist der nanopartikulär induzierte Einfluss auf den Verlauf der Glasübergangstemperatur vernachlässigbar. Die Transgression der T_g aller Systeme wird letztlich durch die höhere Glasübergangstemperatur des entstehenden BADGE-MHHPA Makromoleküls verursacht.

Frappierender Weise ist die Glasübergangstemperatur der mit CP-Bd-HD beaufschlagten Systeme am geringsten. Möglicherweise wirken die verhältnismäßig großen Partikel als Quervernetzungs-obstrukte gegenüber der polymeren Peripherie. Dieser Umstand geht mit der Tatsache einher, dass die kleineren Analoge der CP-Bd-LD Partikelfraktion trotz geringerer Quervernetzungsdichte des Partikelmaterials komparativere T_g -Beträge aufweisen, da die Medianwerte dieser Füllstoffart kleiner sind. Die Kontribution des anorganischen Anteils im Falle der Cp-Si-Bd Partikel führt demnach zu gesteigerten Glasübergangstemperaturen, wenngleich diese Füllstofffraktion die größten Partikeldurchmesser aufweisen. Als Folge der rigiden Struktur der Styrolkomponente der CP-St-Bd Partikel weisen die damit beaufschlagten polymeren Systeme die höchsten Glasübergangstemperaturen auf.

5.2.6 Wasserauslagerungen

Unter Berücksichtigung bisheriger Erkenntnisse, erscheint es als kohärente Tatsache, dass nanopartikuläre Füllstoffe aufgrund ihrer katalytisch aktiven Oberfläche ebenso die Inkorporation polarer Fluide wie Wasser begünstigen. Bereits ein marginales Quantum an inkorporierter Feuchte vermag eine eklatante Eskalation diverser physikalischer Parameter der polymeren Hochspannungsisolierung zu forcieren bzw. im Falle eines perkolierenden Mediums eine elektrische Leitfähigkeit zu induzieren^[203]. Die für einen komplikationsfreien Betrieb stromerzeugender Anlagen benötigte Reliabilität des Hochspannungsisolatorpolymersystems ist folglich in insuffizientem Ausmaß gegeben. Abbildung 76 gibt die wasserinduzierte prozentuale Massenänderung zweier Polymerer wieder, welche mit differenten Füllstoffanteilen an Siliziumdioxidnanopartikel divergenter Medianwerte beaufschlagt wurden.

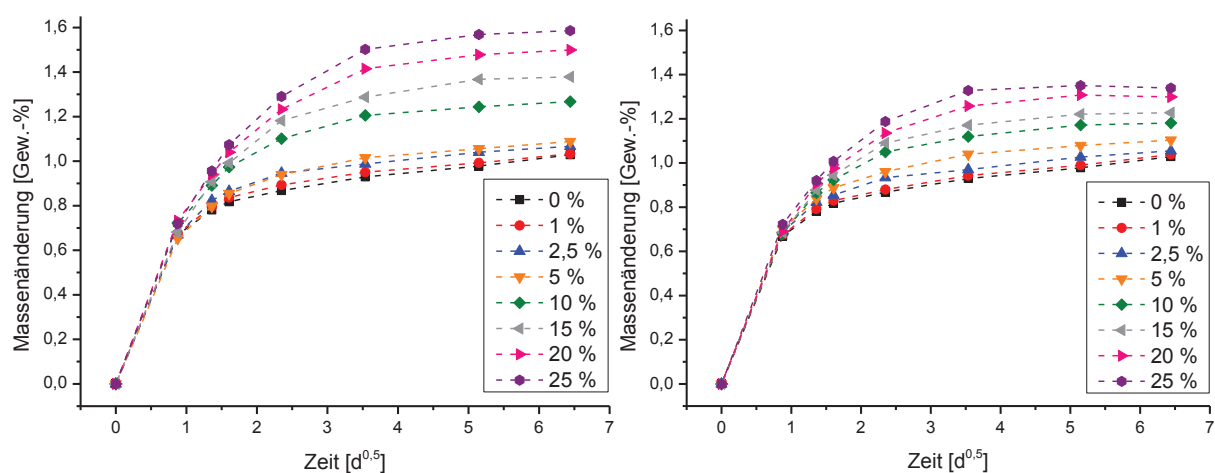


Abbildung 76: Wasserinduzierte prozentuale Massenänderungen eines BFDGE-MHHPA Systems gefüllt mit differenten Gewichtsanteilen an Siliziumdioxidnanopartikel divergenter Medianwerte (8 nm links, 15 nm rechts).

Eine saliente Observation sind hierbei die immensen Diskrepanzen der grafischen Verläufe beider nanopartikulär gefüllten Systeme. Sowohl die inkrementellen Beträge als auch die Transgression der prozentualen Massenänderung fallen umso komparativer aus, je höher dabei der inkorporierte Füllstoffanteil. Kohärenter Weise geht mit steigendem Füllstoffanteil die Substitution an hydrophober, polymerer Materie durch hydrophile anorganische Nanopartikel einher. Die Partikeloberfläche beherbergt hierbei ein gewisses Quantum an polaren Gruppen wie z.B. Hydroxylfunktionalitäten, welche über Wasserstoffbrückenbindungen polare Fluide adsorbieren, da Erstere in nur limitierendem Ausmaß zu passiveren ist. Bemerkenswert ist das bis zum ersten Datenpunkte identische Inkrement, welches von beidem Systemen dargeboten wird. Innerhalb der initialen Zeitspanne wird die diffusionskontrollierte Inkorporation polarer Fluide durch die polaren Funktionalitäten innerhalb des polymeren Makromoleküls verursacht, weshalb ein konsistentes Inkrement detektierbar ist. Sobald die polaren Makromolekülfunktionalitäten mittels Wasserstoffbrückenbindungen gesättigt wurden, wird der weitere Verlauf der Inkorporation durch die dispergierten Füllstoffe determiniert. Konsequenter Weise eist das mit einem Medianwert von 8 nm gefüllte Siliziumdioxidsystem die komparativsten Transgressionen auf, da aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche ein höheres Quantum an hydrophilen Funktionalitäten die Adsorption penetrierender polarer Fluide begünstigt^[204].

Eine solch eklatante Inkorporation polarer Fluide dürfte bei Präsenz einer Interphase unter keinen Umständen emergieren, da die mit der Partikeloberfläche interagierenden hydrophoben Polymerkettensegmente das darunter befindliche Partikel passivieren und somit den hydrophoben Charakter des Füllstoffs suppressieren müssten. Dieser Umstand fundiert die bisherigen Hypothesen einer katalytisch aktiven Partikeloberfläche, welche in der Lage ist durch kovalente Bindungen mit der umgebenden Matrix zu interagieren und dadurch diverse physikalische Parameter zu manipulieren. Abbildung 77 gibt die wasserinduzierte prozentuale Massenänderung eines mit divergenten Anteilen an Aluminiumoxidnanopartikel gefüllten Systems wieder.

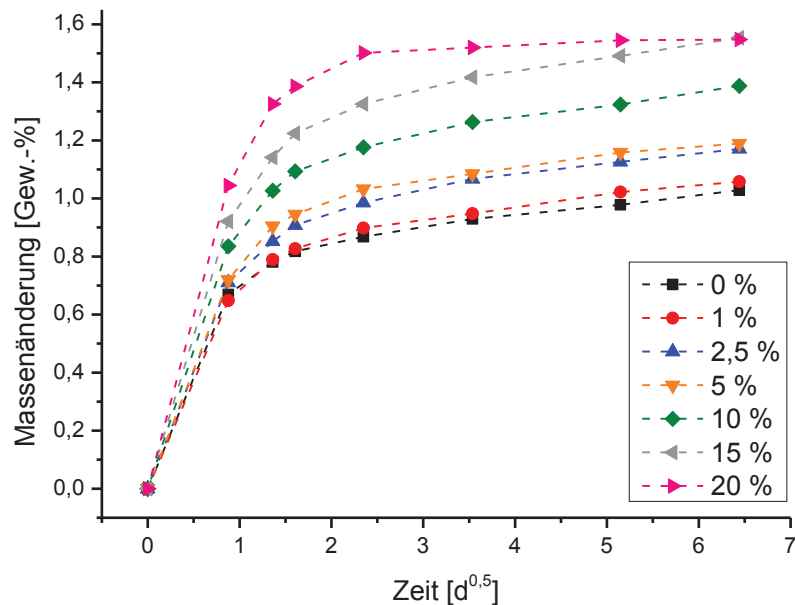


Abbildung 77: Wasserinduzierte prozentuale Massenänderungen eines BFDGE-MHHPA Systems gefüllt mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Aluminiumoxidnanopartikeln.

Für das in Abbildung 77 illustrierte System gelten folglich identische Argumentationen, wobei in diesem Falle die prozentuale Massenänderung schon bei einem Füllstoffanteil von 20 % deutlich höher ausfällt, als im Falle der beiden vorangegangenen Füllstoffspezies. Kohärenter Weise müsste die Wasserinkorporation der mit Aluminiumoxid beaufschlagten Systeme aufgrund der heterogenen Größendistribution und den größten Partikeldurchmesser marginaler ausfallen, was offenkundig nicht zutreffend ist. Die Kausalität lässt sich in der Transgression explorieren, welche bereits in der initialen Periode differente Verläufe annimmt. Dies substantiiert die bisherig postulierten Hypothesen, dass die linearen Ketten der Oberflächenmodifikation, welche die Peripherie in weitreichenden Dimensionen zu penetrieren vermögen, als Quervernetzungsobstrukte gegenüber dem Makromolekül fungieren und folglich eine Regression der Vernetzungsdichte des Polymers forcieren. Je höher dabei der Füllstoffanteil, desto größer die intramateriellen Areale aufgrund der verringerten Netzwerkichte, weswegen polare Fluide ungehinderter den polymeren Werkstoff zu penetrieren vermögen. Bezüglich der in den intramakromolekularen Arealen inkorporierten Wassermoleküle gilt es zwei differente Gattungen zu klassifizieren. Die erste Gattung bilden hierbei Wassermoleküle, welche primäre Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei benachbarten Makromolekülsträngen ausbilden. Dieser Typus vermag durch das beanspruchte Volumen die Distanz der polymeren Kettenstränge zu vergrößern bzw. die Interaktionen dieser zu eliminieren und übernimmt folglich eine rollgleitlagerähnliche Funktion, wodurch das Polymer einem plastifizierenden Einfluss unterliegt^[205].

Die zweite Gattung bildet sekundäre Wasserstoffbrückenbindungen aus und ist somit in der Lage benachbarte Makromolekülstränge durch die resultierenden Hydroquervernetzungen zu konnektieren. Unter akkumulativer Betrachtung vermag die zweite Gattung inkorporierter polarer Fluide durch deren armierenden Einfluss die Kettensegmentmobilität zu restriktieren und somit den eskalierenden Einfluss der ersten Gattung zu konterkarieren. Das Quantum an inkorporierten polaren Fluiden der zweiten Gattung ist gegenüber dem der ersten Gattung verhältnismäßig marginal. Je länger dabei der polymere Werkstoff einem humiden Milieu ausgesetzt ist, desto komparativer fällt das Quantum der zweiten Gattung aus. Die Intensitäten der primären respektive sekundären Wasserstoffbrückenbindungen dieser Gattungen werden mit $9,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. 20 kcal mol^{-1} determiniert^[206].

Zur Fundierung der bisherig postulierten Hypothesen soll im Folgenden Abbildung 78 dienen, welche die prozentuale Massenänderung eines ungefüllten Polymers illustriert, welches mit divergenten Härtingsstöchiometrien polymerisiert wurde.

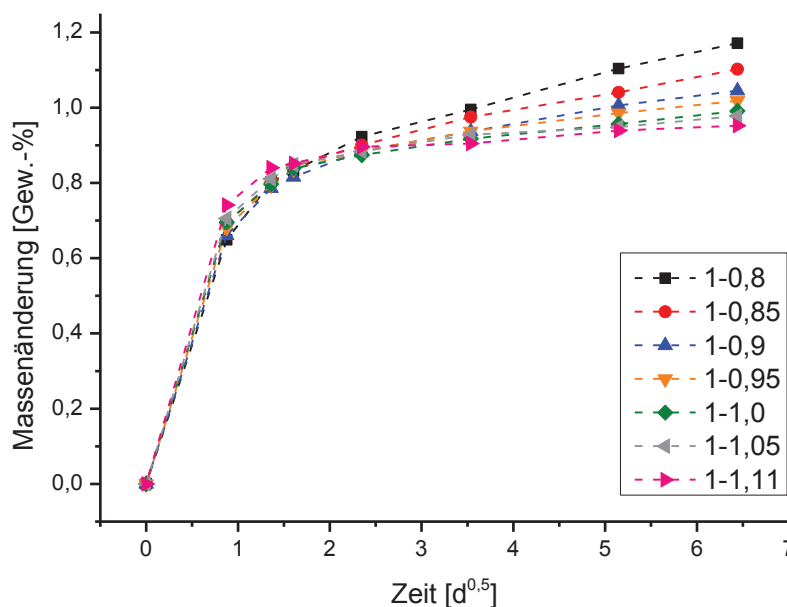


Abbildung 78: Wasserinduzierte prozentuale Massenänderungen eines ungefüllten BFDGE-MHHPA Systems mit divergenten Härtingsstöchiometrien.

In exzeptioneller Weise sind dabei signifikant differente Verläufe der Wasserinkorporation zu vernehmen. Je höher die Härtingsstöchiometrie und das damit verbundene gesteigerte Ausmaß an polymeren Quervernetzungen, desto dekrementellere prozentuale Massenänderungsbeträge ergeben sich. Aufgrund der deutlich geringeren Massenänderungsbeträge gegenüber nanopartikulär beaufschlagter polymerer Werkstoffe, lässt sich in eklatanter Weise der Einfluss der katalytisch aktiven Partikeloberfläche auf das Absorptionsvermögen illustrieren. Die Präsenz einer das Partikel passivierenden Interphase würde das emergieren solch salient differenter Massenänderungsbeträge prohibieren und gilt damit als unwahrscheinlich. Die im Falle der Aluminiumoxidpartikel postulierten Hypothesen werden durch die Tatsache substantiiert, dass mit steigender Netzwerkdicke dekrementellere Massenänderungsbeträge zutage treten. Folglich erfahren die hydrophilen Charakteristika dieser Partikelfraktion eine Akkumulation durch die Regression der polymeren Netzwerkdicke, welche durch die linearen Ketten der Oberflächenmodifikation forciert wird.

Der plastifizierende Einfluss inkorporierter polarer Fluide wird durch Abbildung 79 wiedergegeben.

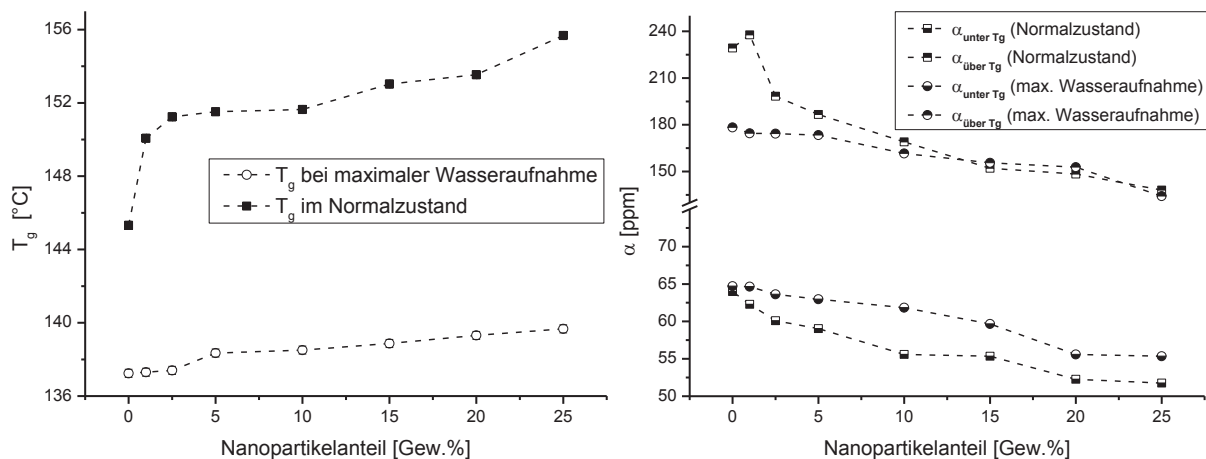


Abbildung 79: Disparitäten der Glasübergangstemperaturen (links) respektive der thermischen Längenausdehnungskoeffizienten (rechts) eines mit Siliziumdioxid ($d_{50} = 15$ nm) gefüllten BFDGE-MHHPA Systems vor bzw. nach erfolgter Wasserauslagerung.

Bei Betrachtung der Glasübergangstemperaturdisparitäten (Abbildung 79, links), wird in frappierender Weise erneut der nanopartikuläre Einfluss auf das Wasserabsorptionsvermögen des polymeren Werkstoffs fundiert. Je höher dabei der Füllstoffanteil, desto differenziertere Glasübergangstemperaturen zwischen dem trocknen und dem ausgelagerten Polymer emergieren, da das fulminante Quantum an hydrophilen Partikeloberflächen im Zuge inkrementeller Füllstoffanteile das Wasserabsorptionsvermögen begünstigt. Die Glasübergangstemperaturdisparität von 18 °C im Falle eines mit 25 Gew.-% gefüllten Systems illustriert hierbei in extremer Weise den plastifizierenden Effekt inkorporierter polarer Fluide auf das Makromolekül.

Eine prägnante Demonstration thermisch induzierter Desorptionsphänomene lässt sich bei Analyse der Disparitäten des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten (Abbildung 79, rechts) aufzeigen. Unterhalb der Glasübergangstemperatur weist das Polymer ein inkrementelleres Expansionsvermögen auf, als dies im Falle eines unausgelagerten Werkstoffes ist, da das inkorporierte Wasser additionalen Areale innerhalb der Makromoleküle beansprucht und somit das Gesamtvolumen des Polymers steigert. Oberhalb der T_g fällt die Regression des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten deutlich marginaler aus, da das vaporisierende Wasser eine Kontraktion des Polymers forciert, welche die thermisch bedingte Expansion konterkariert ^[207].

Da es sich bei der Absorption polarer Fluide kohärenter Weise um einen reversiblen Vorgang handelt, sollten sich die Glasübergangstemperaturen eines nanopartikulär gefüllten Polymersystems regenerieren, sobald dieses zur Trocknung einer thermischen Auslagerung unterlag. Abbildung 80 gibt dabei die Glasübergangstemperaturen eines mit Siliziumdioxidnanopartikel beaufschlagten BADGE-MHHPA Systems vor erfolgter Wasserauslagerung bzw. nach Trocknung wieder. Bis zu einem Füllstoffgewichtsanteil von 10 % ist dabei der armierende Einfluss des inkorporierten Wassers der zweiten Gattung detektierbar. Aufgrund der Hydroquervernetzungen, welche benachbarte Makromolekülstränge konnektieren, resultiert eine verminderte Kettensegmentmobilität, weshalb dezent inkrementellere Glasübergangstemperaturbeträge zu vernehmen sind. Da sich diese Gattung an absorbierten polaren Fluiden aufgrund der Intensitäten der Wasserstoffbrückenbindungen in nur insuffizientem Ausmaß zu resorbieren lässt, sind selbst nach erfolgter Trocknung höhere Glasübergangstemperaturen vorhanden.

Bei einem Füllstoffgewichtsanteil von 25 % konterkariert der plastifizierende Effekt der an den Partikeloberflächen adsorbierten Wassermolekülen die armierende Wirkung selbiger Moleküle der zweiten Gattung, da aufgrund des Exzesses an hydrophilen Füllstoffoberflächen die partikelinduzierte Wasseradsorption dominanter Dimensionen annimmt^[208].

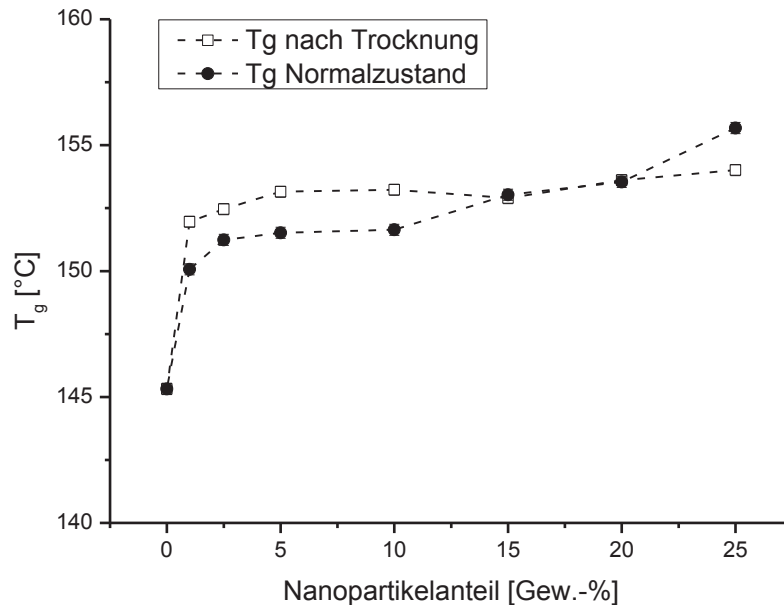


Abbildung 80: Kollation der Glasübergangstemperaturen eines BADGE-MHHPA Systems, gefüllt mit divergenten Anteilen an Siliziumdioxidnanopartikel ($d_{50} = 15$ nm), vor erfolgter Wasserauslagerung bzw. nach Trocknung.

Die Beaufschlagung polymerer Werkstoffe mit organischen hydrophoben Füllstoffen sollte im Zuge steigender Gewichtsanteile dekrementelle Neigungen hinsichtlich der Wasserabsorption nach sich ziehen. Die grafischen Verläufe eines BFDGE-MHHPA Systems gefüllt mit CP-St-Bd bzw. CP-Si-Bd Partikel werden in Abbildung 81 wiedergegeben.

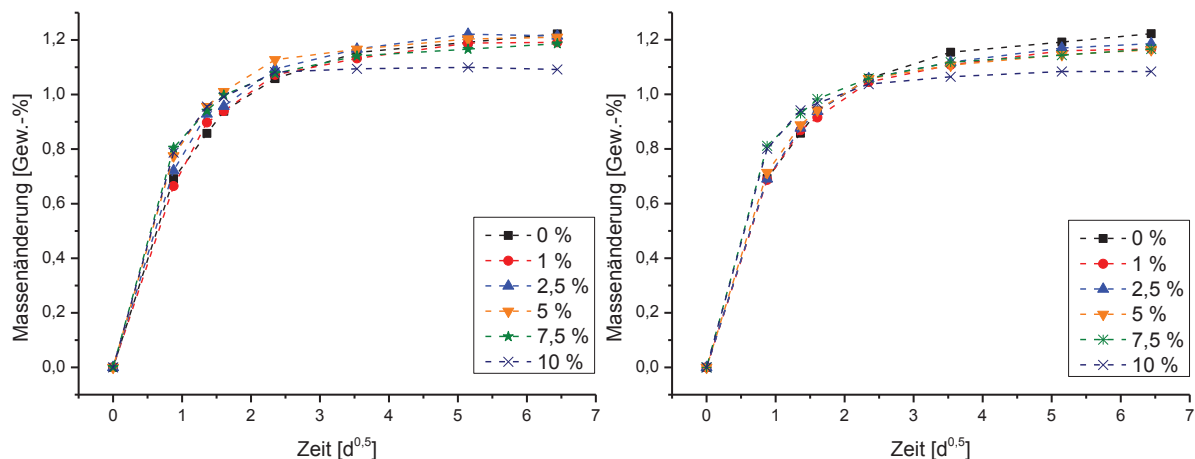


Abbildung 81: Wasserinduzierte prozentuale Massenänderungen eines BFDGE-MHHPA Systems mit einem invariablen Gewichtsanteil von 10 % an SiO_2 ($d_{50} = 15$ nm) und divergenten Anteilen an CP-St-Bd Partikel (links) bzw. Cp-Si-Bd Partikel (rechts).

Aufgrund des hydrophoben Charakters des inkorporierten Füllstoffs zeigen die damit beaufschlagten polymeren Werkstoffe dekrementellere Massenänderung unter humiden Bedingungen, welche umso geringer ausfallen, je höher der korrespondierende Füllstoffanteil ist.

5.2.7 Permittivitäten

Das Vermögen eines Polymers, eine Permeabilität bezüglich elektrischen Feldern aufzuweisen, setzt sich aus den Kontributionen der Netzwerkdicke bzw. den in den Makromolekülen befindlichen Funktionalitäten und der Eventualität darin dispergierter Füllstoffe zusammen. Die aus der Inkorporation polarer keramischer Füllstoffe resultierende Konsequenz ist eine Erhöhung der Permittivität des polymeren Werkstoffs. Je höher dabei die Gesamtpolarität des Hochspannungs-isolatorpolymersystems, desto risikobehafteter erfolgt der Betrieb stromerzeugender Anlagen, da unter Beanspruchung elektrischer Wechselfelder polare Moleküle Rekombinationsphänomenen unterliegen, wodurch die einhergehende Friktionswärme eine Materialdegradation zu forcieren vermag. Kohärenter Weise ist ein geringer Betrag der Permittivität des Polymers prefferabel, um eine Untermination der Eventualitäten thermisch induzierter Risse und Inhomogenitäten zu gewährleisten. Sowohl der Verlustfaktor $\tan\delta$ als auch die Dielektrizitätszahl ϵ_r ermöglichen hierbei eine intrinsische Analyse der Teilentladungsphänomene bzw. Permeabilität des polymeren Werkstoffs. Abbildung 82 illustriert den Einfluss anorganischer nanopartikulärer Füllstoffe auf den Verlustfaktor bzw. die Dielektrizitätszahl eines BFDGE-MHHPA Systems.

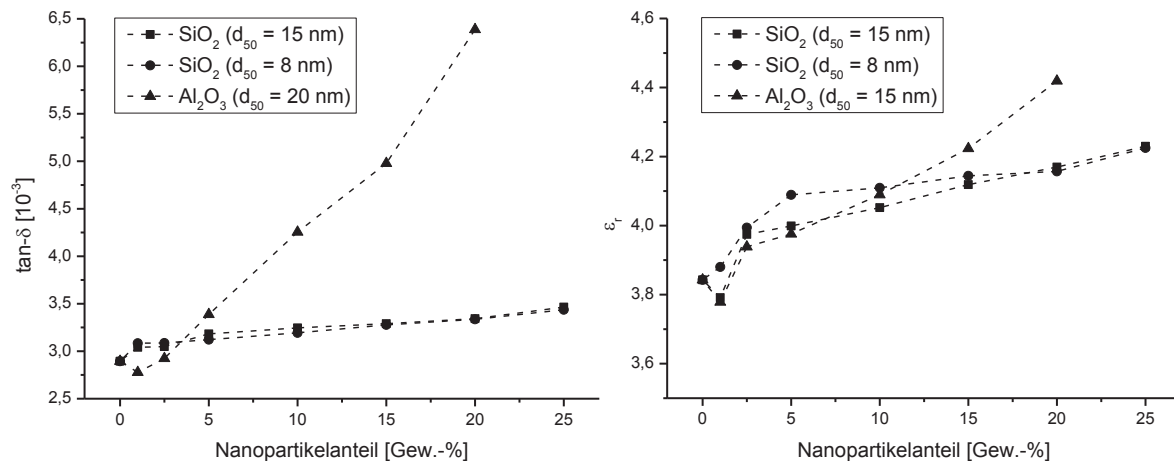


Abbildung 82: Verlustfaktor $\tan\delta$ (links) und Dielektrizitätszahl (rechts) eines BFDGE-MHHPA Systems, gefüllt mit divergenten Gewichtsanteilen an diversen anorganischen Nanopartikel.

Bei Observation des Verlustfaktors (Abbildung 82, links) der divergent gefüllten Systeme lassen sich eklatante Disparitäten vornehmlich zwischen den differenten Füllstoffnaturen detektieren. Besonders eine sukzessive Steigerung der Gewichtsanteile an Aluminiumoxidpartikel geht mit einer beinahe exponentiellen Transgression des Verlustfaktors einher. Die Kausalität dieses Umstandes lässt sich aus den vorangegangenen erörterten Hypothesen erlangen. Aufgrund der inadäquaten Oberflächenmodifikation dieser Partikelklasse besteht ein nur marginales Ausmaß an Matrix-Füllstoff Interaktionen, weshalb das in der lokalen Peripherie befindliche Matrixpolymer als freies Polymervolumen klassifiziert werden kann, dessen Molekülmobilität keiner interaktionsbedingten Inhibierung unterliegt ^[209]. An den Matrix-Füllstoff Grenzflächen vermögen sich folglich in extraordinärer Weise Ladungsträgerdiffusionsprozesse zu ereignen, wodurch - aufgrund der Potentialdifferenzen - ein inkrementelles Ausmaß an Teilentladungen emergiert ^[210]. Eine Akzentuierung erfährt dieser Effekt durch die linearen Ketten der Oberflächenmodifikation, welche als Makromolekülquervernetzungsobstrukte fungieren und somit die Netzwerkdicke vermindern respektive die Kettensegmentmobilität begünstigen. Der Verlustfaktor beider Siliziumdioxidpartikelfractionen weist, trotz divergenter Medianwerte, insignifikante Disparitäten auf.

Angesichts der konsistenten Oberflächenmodifikation dieser Füllstoffklasse vermögen die Partikel kovalente Bindungen mit der umgebenden Matrix auszubilden, wodurch die Diffusion agiler Ladungsträger einer Prohibierung unterliegt. Folglich treten trotz der Gegebenheit intramaterieller Potentialdifferenzen Teilentladungen in nur infinitesimalem Ausmaß zutage.

Hinsichtlich der Permittivitäten (Abbildung 82, rechts) sind sowohl matrix- als auch partikelbedingte Einflussgrößen zu berücksichtigen. In konträrem Verhältnis zum transgressiven Verlauf steht die Permittivität des ersten Datenpunktes. Bei Inkorporation geringer Gewichtsanteile an Füllstoff vermögen die kovalenten Matrix-Partikel Anbindungen die Mobilität der polymeren Kettensegmente zu restriktieren, wodurch diese nicht mehr in der Lage sind unter Einfluss des elektrischen Wechselfeldes zu oszillieren ^[211]. Wenngleich dieser Umstand in kohärenter Weise bei allen Füllgraden präsent ist, so wird die durch die Kettenmobilitätsrestriktion bedingte Regression der Permittivität durch die polare Natur des Partikels konterkariert, deren Effekt umso prägnanter ausfällt je höher der korrespondierende Füllstoffanteil, weshalb eine Transgression der Dielektrizitätszahl zu vernehmen ist ^[212]. Folglich weist das mit Aluminiumoxid beaufschlagte System die größten Permittivitäten auf, zumal aufgrund der Partikelnatur bedingten Polarität, den marginalen Matrix-Füllstoff Interaktionen als auch der als Quervernetzungsobstrukt fungierenden Oberflächenmodifikation verschiedene, die Permittivität begünstigende Faktoren konvergieren. In exzeptioneller Weise vermögen dabei die Agglomerate der Aluminiumoxidpartikel als lokal limitierte Perkulationsareale zu fungieren und demnach eine Transgression der Dielektrizitätszahl zu protegiere, da infolge der verminderten spezifischen Füllstoffoberfläche die ohnehin marginalen Matrix-Füllstoff Interaktionen einer zusätzlichen Reduktion unterliegen ^[213]. Da Tendenzen zur Agglomeratbildung umso prägnanter ausfallen, je höher der korrespondierende Füllstoffanteil ist, gewinnt die perkulationsbedingte Kontribution dieses Phänomens bei höheren Füllgraden an Signifikanz. Aufgrund der größeren spezifischen Füllstoffoberfläche und dem damit verbundenen gesteigerten Ausmaß an Matrix-Füllstoff Interaktionen bewirken die Siliziumdioxidpartikel mit einem Medianwert von 8 nm bis zu einem Füllstoffanteil von 10 Gew.-% die höchsten Beträge der Dielektrizitätszahlen ^[214]. Infolge der beschleunigten Härtung vermag ein nur limitiertes Quantum an, an der Partikeloberfläche befindlicher Funktionalitäten kovalente Bindungen mit der umgebenden Matrix auszubilden, wodurch ein wiederum signifikantes Quantum dieser aufgrund ihres polaren Charakters eine Transgression der Permittivität begünstigen. Dieser Umstand verliert jedoch im Zuge sukzessiv gesteigerter Füllstoffanteile an Relevanz, da die dominierenden Polaritäten des Partikelmaterials diese Gegebenheiten superpositionieren, weshalb die grafischen Verläufe beider Siliziumdioxidfüllstofffraktionen ab 20 Gew.-% koinzidieren.

Unter Berücksichtigung der Eventualität einer Interphase ergibt sich eine kohärente Konklusion. Sofern die interphaseninduzierte Restriktion der Polymerkettenmobilität den Kausalzusammenhang bezüglich der Transgression der Glasübergangstemperatur bzw. der Regression des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten darstellt, sollten auch im Falle der Permittivitäten inkrementelle Füllstoffanteile dekrementelle Dielektrizitätszahlen bewirken. Vor allem im Falle der kleineren Siliziumdioxidpartikel setzt sich ein signifikanter Volumenprozentsatz des polymeren Werkstoffs aus den nanopartikulär induzierten Interphasen zusammen, welche eine deutlich geringere Entropie aufweisen. Des Weiteren sollte, in Analogie zu dem Modell nach Rätzke, bereits bei einem geringen charakteristischen Füllstoffanteil ein eklatanter Perkolationseffekt emergieren, da sich die Interphasenareale benachbarter Partikel superpositionieren ^[215, 216].

Beide Phänomene lassen sich jedoch bei allen untersuchten Systemen nicht detektieren, weshalb die Präsenz einer Interphase eine unwahrscheinliche Gegebenheit darstellt.

Zur Fundierung dieser Hypothesen bzw. zur Illustrierung des Einflusses der Makromolekülbeschaffenheit des Polymers dient Abbildung 83, welche die Verlustfaktoren und Permittivitätszahlen eines BFDGE-MHHPA Systems wiedergibt, welches mit divergenten Härtungsstöchiometrien bzw. Beschleunigeranteilen polymerisiert wurde.

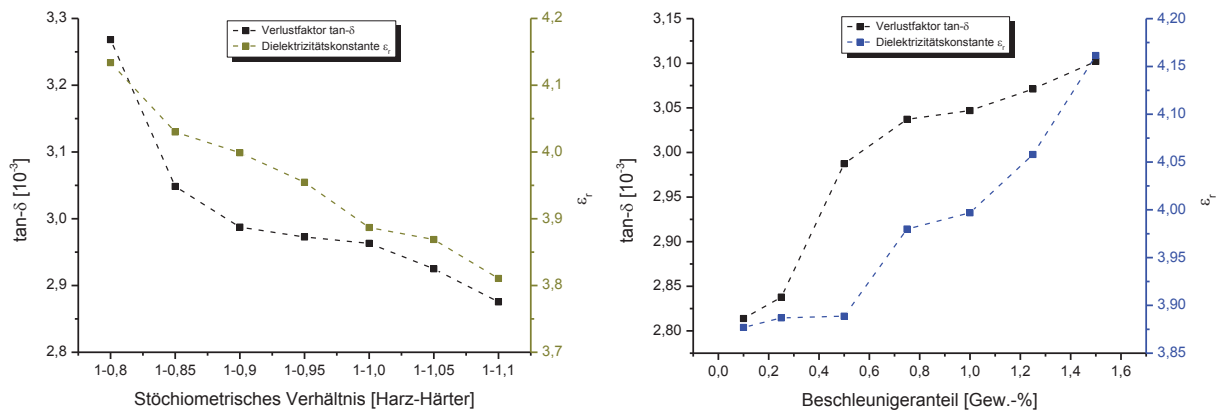


Abbildung 83: Verlustfaktor bzw. Permittivität eines BFDGE-MHHPA Systems, welches mit divergenten Härtungsstöchiometrien (links) respektive Beschleunigeranteilen (rechts) polymerisiert wurde.

Bei Betrachtung der Härtungsstöchiometrie (Abbildung 83, links) ist über die gesamte Härtungsvarianz eine konsistente Regression sowohl des Verlustfaktors als auch der Permittivität detektierbar. Im Falle einer unterstöchiometrischen Härtung vermögen die Makromoleküle, aufgrund des geringen Grades an Molekülquervernetzungen, eine solch ausgeprägte Mobilität zu aufzuweisen, dass diese unter dem Einfluss eines elektrischen Wechselfeldes in approximativer Weise ungehindert zu oszillieren vermögen, zumal ein signifikantes Quantum an unreaktierten Epoxidharzmonomeren vorliegt, deren Präsenz einen plastifizierenden Einfluss auf die Matrix ausübt, wodurch das Oszillationsvermögen des Makromoleküls eine Akzentuierung erfährt ^[217]. Im Zuge adäquater Mengen an sowohl Harz- als auch Härtermonomere kommt es zu einem gesteigerten Ausmaß an Molekülquervernetzungen bzw. zur Inkorporation polarer Funktionalitäten in den rigiden, polymeren Makromolekülhauptstrang, wodurch deren Oszillationsvermögen in eklatanter Weise restriktiert wird und eine Regression der Permittivität die kohärente Konsequenz darstellt.

In konträrem Verhältnis steht der grafische Verlauf des Verlustfaktors bzw. der Permittivität im Falle eines Systems mit divergenten Beschleunigeranteilen (Abbildung 83, rechts). Da eine Erhöhung der Massenanteile an Beschleunigermolekülen mit einem ebenso erhöhten Quantum an anionischen Polymerisierungen einhergeht, wodurch ein hoch quervernetztes Makromolekül generiert wird, wäre eine Regression des Verlustfaktors als auch der Permittivität die zu erwartende Konsequenz. Die durch die Quervernetzungen induzierte Restriktion der Makromolekülmobilität wird jedoch durch die eklatante Mobilität der kovalent in das Polymer inkorporierten Beschleunigermoleküle konterkariert, da diese als polare, terminale Ammoniumsalze vorliegen und somit keinen Inhibierungen unterliegen. Je inkrementeller hierbei der Beschleunigeranteil, desto dominanter der transgressive Effekt der terminalen Ammoniumsalze. Abbildung 84 gibt die Verlustfaktoren als auch die Permittivitäten eines bi-modal gefüllten BFDGE-MHHPA Systems wieder.

Während die Dielektrizitätszahl im Zuge der Partikelsubstituierung im Rahmen der Messgenauigkeit relativ identische Beträge liefert, sind es vor allem die Beträge des Verlustfaktors, welche spezifischere Implikationen autorisieren. So weist der Verlustfaktor bei einem Verhältnis von 75 - 25 Gew.-% (d_{50} 15 nm - 8 nm) den größten detektierten Betrag auf, welcher als Indiz für den maximalen Packungskoeffizienten klassifiziert werden kann. Einzig in diesem Falle vermag die Partikelfraktion kleinerer Medianwerte die interstitiellen Areale der größeren Analoge zu beanspruchen, wodurch folglich pro Volumeneinheit ein erhöhtes Ausmaß an Matrix-Füllstoff Grenzflächen vorherrscht. Anstelle eines einheitlichen, homogenen Polymers emergieren an diesen heterogenen Grenzflächen aufgrund gegebener Potentialdifferenzen vermehrt Teilentladungen. Diese Hypothese wird durch die Tatsache substantiiert, dass lediglich in dem prognostizierten Partikelcompoundverhältnis des maximalen Packungskoeffizienten der ebenso höchste Betrag des Verlustfaktors zu vernehmen ist, welcher in Symbiose mit den vorangegangenen Erkenntnissen bi-modal gefüllter Polymerer steht.

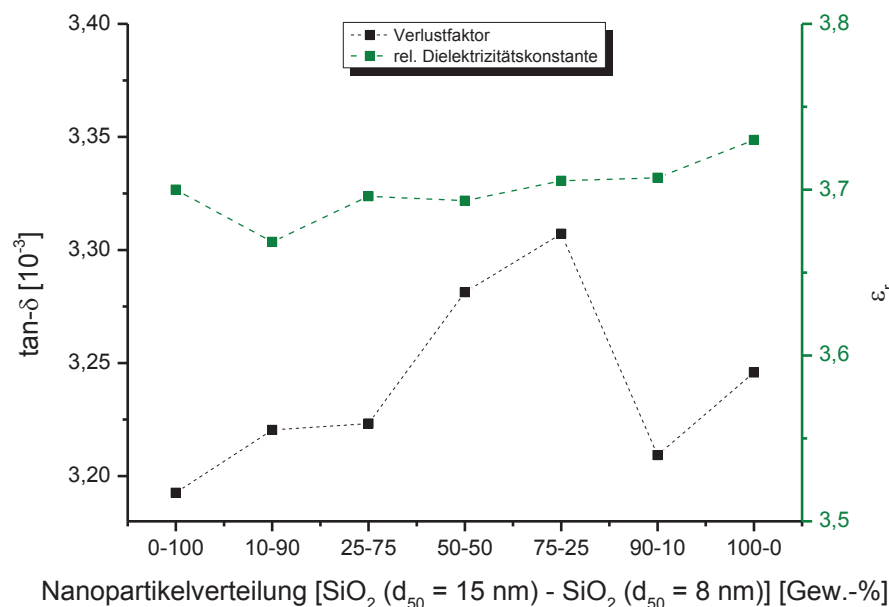


Abbildung 84: Verlustfaktoren und Permittivitäten bi-modal gefüllter BFDGE-MHHPA Systeme (10 Gew.-%).

Da sowohl die Beschaffenheit des Makromoleküls als auch die inkorporierten Füllstoffe die Permittivität eines Polymers determinieren, sollten sich im Falle organischer Partikel differente Verläufe detektieren lassen, welche in Abbildung 85 illustriert werden. Schon bei geringen Füllgraden ist eine dezente Regression der Permittivitäten aller Systeme zu vernehmen, welche selbst im Zuge sukzessiv gesteigerter Füllstoffanteilen einen invariablen Verlauf aufzeigen. Da alle Füllstofffraktion identische Oberflächenmodifikationen aufweisen, ist in simultaner Weise das Ausmaß der kovalenten Matrix-Füllstoff Anbindungen identisch. Folglich unterliegt die Makromolekülmobilität einer dezenten Restriktion, welche selbst bei höheren Füllstoffanteilen aufgrund der apolaren Partikelnatur nicht konterkariert wird. Eine Stagnation erfährt die Permittivität des Polymers jedoch aufgrund der partikelintrinsic Molekülmobilität, welche die vorangegangenen erörterte Restriktion zu nivellieren vermag. Hierbei sind es vornehmlich die Partikel der CP-St-Bd bzw. CP-Si-Bd Fraktionen, welche in relativer Weise die höheren Dielektrizitätszahlen induzieren, da es sich in beiden Fällen um heterogene Füllstoffmaterialien handelt. Im Falle Ersterer liegt der Kausalität die Mobilität der sterisch anspruchsvollen Styrolkomponente bzw. im Falle Zweiterer die Polarität des anorganischen Füllstoffanteiles zugrunde, welche für die diskret höheren Dielektrizitätszahlen verantwortlich sind.

Infolge der Inhomogenitäten an den Matrix-Füllstoff Grenzflächen vermögen in diesen Arealen jedoch Teilentladungen zu emergieren, welche eine Transgression des Verlustfaktors initiieren.

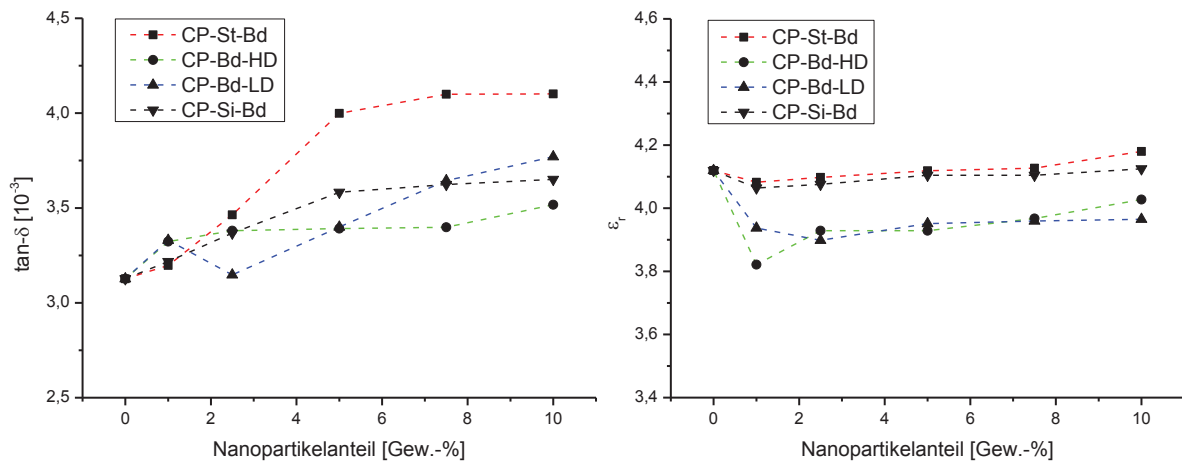


Abbildung 85: Verlustfaktor (links) und Permittivität (rechts) eines BFDGE-MHHPA Systems mit einem invariablen Gewichtsanteil von 10 % an SiO₂ ($d_{50} = 15$ nm) und divergenten Anteilen an differenten organischen Füllstoffen.

5.2.8 Bruchmechanische Charakteristika

Einer der fundamentalsten Prämissen polymerer Hochspannungsisolatoren ist die Resistenz sowohl gegenüber intramateriellen, thermomechanischen als auch extrinsisch initiierten Tensionszuständen. Die Möglichkeit sämtliche nanopartikulär induzierte Attribute zu instrumentalisieren erfordert eine probate und permanente Kontaktierung zwischen dem polymeren Werkstoff und dem metallischen Teilleiter. In undifferenzierter Weise beruht die Zuverlässigkeit des Betriebs stromerzeugender Anlagen auf der Resilienz der polymeren Isolierung. So ist die Erosionsresistenz eine evolutionäre Konsequenz einer adäquaten bruchmechanischen Resistenz, da Erstere sich nicht zu emergieren vermag, wenn eine suboptimale Adhäsion bzw. Resilienz des Polymers gegeben ist. Generalisierend sind Werkstoffe aus Epoxidharzen äußerst brüchige Polymere und eignen sich in unmodifiziertem Zustand nur bedingt für den Einsatz als Hochspannungsisolationssysteme, wobei diverse Optionen eine Armierung bewirken können. So vermag eine Variation der Härtungsstöchiometrie die Resilienz des Polymers zu beeinflussen, gleichwohl das Ausmaß des Benefits marginale Größenordnungen annimmt, da die Härtungsstöchiometrievariation einen nur limitiert armierenden Effekt zur Folge hat. Des Weiteren besteht das Potenzial die Struktur des Makromoleküls durch die gezielte Polymerisierung diverser Monomerderivate zu modifizieren und somit eine Optimierung bruchmechanischer Charakteristika zu forcieren. Jedoch ist für den Einsatz neuer Monomerderivate und den daraus resultierenden Polymeren eine akkurate Exploration aller Profileigenschaften vonnöten bevor diese den Einsatz als polymere Hochspannungsisolatoren finden, weshalb diese Variante aufgrund des zeitlichen und finanziellen Aufwands eine inadäquate Strategie darstellt. Letztlich ist die Inkorporation nanopartikulärer Füllstoffe eine kohärente und probate Möglichkeit die Widerstandsfähigkeit des Polymers zu novellieren. Sowohl die Natur der Materie, als auch die Partikelgröße determinieren hierbei das Ausmaß des armierenden Effekts und bieten somit eine ausgeprägte Diversität zur gezielten Modifikation.

Abbildung 86 illustriert hierbei den Einfluss inkorporierter anorganischer Nanopartikel auf diverse bruchmechanische Kennwerte.

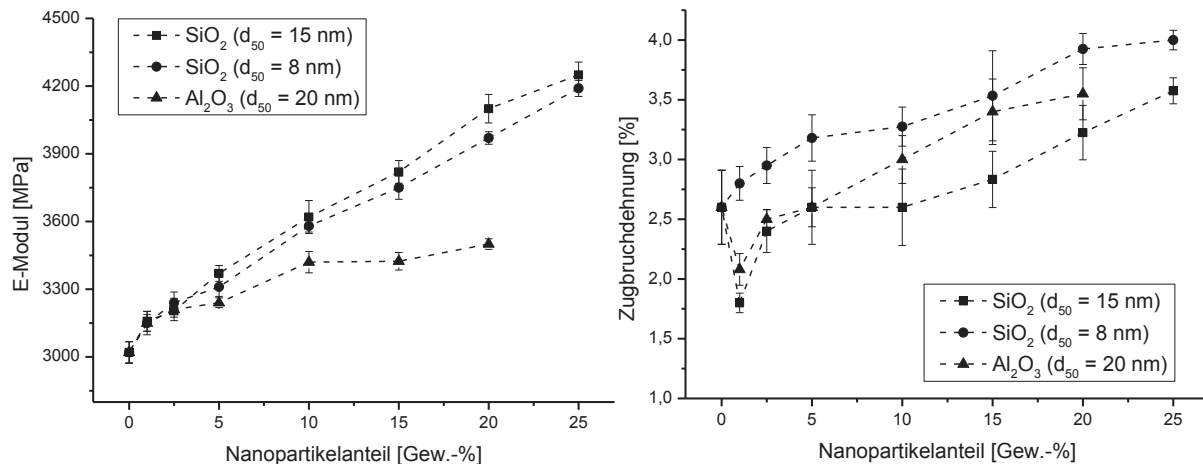


Abbildung 86: Zug E-Modul (links) und Zugbruchdehnung (rechts) eines BFDGE-MHHPA Systems gefüllt mit diversen anorganischen Nanopartikel.

In erster Instanz lassen sich in beiden in Abbildung 86 illustrierten Fällen prägnante Disparitäten detektieren, wobei die Inkorporation sämtlicher Nanopartikel eine Transgression bedingt. So weist das mit Aluminiumoxidnanopartikel gefüllte System die geringsten Beträge des E-Moduls auf. Dieser Umstand steht im kongruenten Verhältnis zu den bisherig erlangten Erkenntnissen der aluminiumoxid-beaufschlagten Systeme, da aufgrund der linearen Ketten der Oberflächenmodifikation, welche die Peripherie in weitreichendem Ausmaß zu penetrieren vermögen, diese als Quervernetzungsobstrukte gegenüber dem Makromolekül fungieren und folglich die Netzwerkdicke des Polymers herabsetzen, weshalb dieses unter Eintrag geringerer Spannungen elastische Deformationen aufzeigt. Wohingegen beide mit Siliziumdioxidpartikel beaufschlagten Epoxidharzsysteme bei geringen Füllgraden identische Beträge des E-Moduls aufzeigen diversifizieren sich die grafischen Verläufe dieser Partikelfractionen im Zuge sukzessiv gesteigerter Gewichtsanteile an inkorporierten Füllstoffen. Die Disparitäten beider Systeme sind jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit von marginalem Ausmaß. Hierbei resultiert die Kausalität der Transgression der grafischen Verläufe aus der Kontribution zweier differenter Phänomene. So erfolgt bei Inkorporation rigider anorganischer Füllstoffe in simultaner Weise eine Regression des polymeren Makromoleküls pro Volumeneinheit. Demnach werden durch die Nanopartikel Areale generiert, deren Resilienz deutlich höher ist, als die des Makromoleküls bzw. deren Vermögen elastische Deformationen darzubieten von infinitesimalem Ausmaß ist.

Bedingt durch die Interaktionen der diversen Materialien kommt es zur Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen der Partikeloberfläche und der lokalen Matrixperipherie, deren rigide Natur die Duktilität des Polymers konterkariert. Aufgrund beider Phänomene sind inkrementellere Energieeinträge vonnöten, um eine elastische Deformation des Werkstoffes zu forcieren. Im Falle der Zugbruchdehnung verursachen ebenfalls sämtliche Füllstoffe eine Transgression, wobei die Beträge dieser sehr divergent ausfallen. Da sowohl die Partikel selbst als auch die kovalenten Bindungen zwischen der Partikeloberfläche und der lokalen Peripherie unter der Prämisse suffizienter Energieeinträge plastischen Deformationen unterliegen, bedingt deren Kontribution eine Komparation der Gesamtzugbruchdehnung des Polymers.

Diesbezüglich vermag ebenso eine Ruptur der Matrix-Füllstoff Bindungen einen profitablen Einfluss zu leisten, da die Konsequenz des anschließenden Matrix-Scherfließens ebenso die Duktilität potenziert ^[218]. Formidabler Weise bietet das mit Aluminiumoxid beaufschlagte System nicht die geringsten Beträge der Zugbruchdehnung dar, da das marginale Ausmaß der intramateriellen Makromolekülquervernetzungen einen plastifizierenden Effekt auf den gesamten Werkstoff ausübt und somit ein enormes Quantum an freiem Polymervolumen vorherrscht, wodurch die Dehnungstoleranz bis zum Einsetzen eines Katastrophalbruches steigt. Bezüglich der beiden Siliziumdioxidsysteme zeigt sich die Divergenz der grafischen Verläufe als besonders frappierend. Eine Fundierung der höheren Zugbruchdehnungsbeträge der kleineren Partikelanaloge findet sich in der Tatsache, dass diese aufgrund der größeren spezifischen Füllstoffoberfläche ein ebenso größeres Ausmaß an Matrix-Füllstoff Interaktionen bzw. - deren Konsequenz - kovalenten Bindungen aufweisen. Zusätzlich sind die aparten Charakteristika der kleineren Siliziumdioxidpartikel gegenüber dem Polymer geringer, womit vermehrt Makromolekülverwirrungen emergieren, deren Präsenz die – gegenüber der größeren Partikelfraktion – höheren Zugbruchdehnungsbeträge substantiieren ^[219].

Zur Rekognoszierung der Kontribution einer Interphase bezüglich inkrementeller bruchmechanischer Resilienzen sollen im Folgenden diverse mathematische Modelle dienen. Das Erste ist das Halpin-Tsai Modell, welches die Berechnung der Kompositelastizität in Abhängigkeit der Gestalt und Orientierung des Füllstoffs bzw. der Duktilität der Matrix und den darin dispergierten Partikel ermöglicht ^[134, 141, 142].

$$E_K = (1 + \xi \eta V_F / 1 - \eta V_F) E_M \quad (5.20)$$

Hierbei sind E_M und V_F das Elastizitätsmodul der ungefüllten Matrix bzw. die Volumenfraktion des Füllstoffs. ξ repräsentiert den Füllstoffgeometriefaktor und kann im Falle einer homogenen Dispersion an sphärischen Partikel mit dem Wert 2 determiniert werden. η gibt das Verhältnis der Elastizitätsmoduli von Füllstoff und Matrix (E_F bzw. E_M) in fusionierter Form mit dem korrespondierenden Geometriefaktor wieder und berechnet sich nach:

$$\eta = (E_F/E_M - 1) / (E_F/E_M + \xi) \quad (5.21)$$

Einer der Prämissen des Halpin-Tsai Modells ist eine ubiquitäre und konsistente Matrix-Füllstoff Anbindung. Kohärenter Weise handelt es sich hierbei um ein utopisches Axiom, da die Partikel umgebende lokale Matrixperipherie durchaus Inhomogenitäten aufweist. Dieser Umstand erfährt eine Inklusion in dem Nieseln Modell, welches die Berechnung der Kompositelastizität für den Fall sowohl marginaler als auch prägnanter Matrix-Füllstoff Interaktionen ermöglicht ^[134, 138, 142].

$$E_K = (1 + (k_E - 1) \beta V_F / 1 - \beta \mu V_F) E_M \quad (5.22)$$

In Analogie zu dem obig genannten Halpin-Tsai Modell repräsentieren E_M und V_F die Elastizitätsmoduli der ungefüllten Matrix bzw. die Volumenfraktion des Füllstoffs. k_E steht für den generalisierten Einstein-Koeffizienten und nimmt für die korrespondierenden Matrix-Füllstoff Interaktionen charakteristische Beträge an. β bzw. μ stellen Konstanten dar, welche sich wie folgt berechnen lassen:

$$\beta = (E_F/E_M - 1) / (E_F/E_M + (k_E - 1)) \quad (5.23)$$

E_F und E_M symbolisieren hierbei die Elastizitätsmoduli von Füllstoff bzw. Matrix.

$$\mu = 1 + ((1 - V_F)/V_{max})(V_F V_{max} + (1 - V_{max})(1 - V_F)) \quad (5.24)$$

V_F repräsentiert die Volumenfraktion des Füllstoffs und V_{max} vertritt den maximalen Packungskoeffizienten, welcher im Falle einer aleatorischen Partikelanordnung mit einem Betrag von 0,639 determiniert werden kann. Die zur Berechnung der Gleichungen 5.20 – 5.24 essentiellen Parameter werden nachfolgend in Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9: Beträge und Referenzen diverser Faktoren, Koeffizienten und Konstanten.

Parameter	Beschreibung	Betrag	Referenz
ξ	Füllstoffgeometriefaktor	2	[134]
η	Fusionskonstante	0,892	Berechnet
k_{Eslip}	Generalisierter Einsteinkoeffizient (marginale Matrix-Füllstoff Interaktion)	0,867	[142]
$k_{Enoslip}$	Generalisierter Einsteinkoeffizient (prägnante Matrix-Füllstoff Interaktion)	2,167	[142]
β_{slip}	Fusionskonstante (marginale Matrix-Füllstoff Interaktionen)	0,966	Berechnet
β_{noslip}	Fusionskonstante (prägnante Matrix-Füllstoff Interaktionen)	0,919	Berechnet
V_{max}	Maximaler Packungskoeffizient, aleatorischen Gefüges	0,639	[170]
E_M	Zug Elastizitätsmodul der ungefüllten Matrix	3,04 GPa	Experimentell

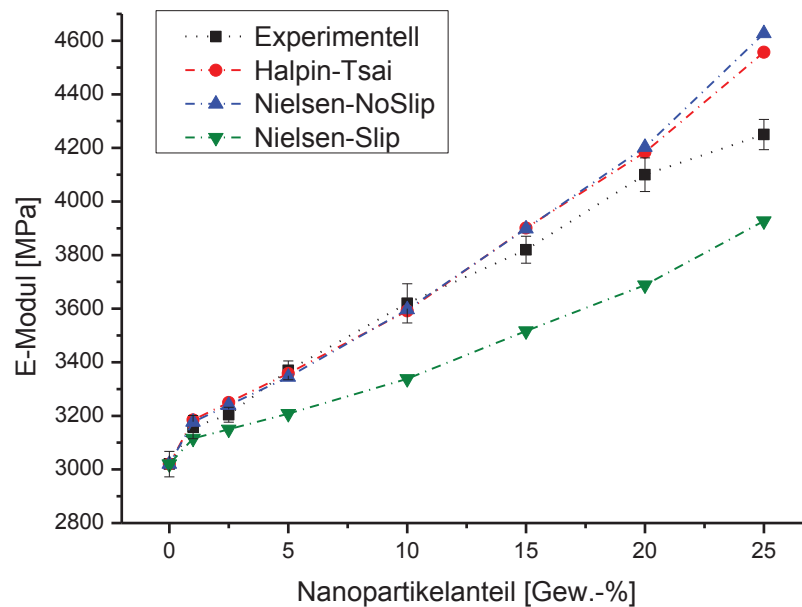


Abbildung 87: Kollation experimentell ermittelter Elastizitätsmoduli eines mit diversen Gewichtsanteilen an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) beaufschlagten BFDGE-MHHPA Systems mit differenten mathematischen Modellen.

Keines der verwendeten Modelle vermag den grafischen Verlauf der experimentell ermittelten Elastizitätsmoduli über den gesamten Skopus mit hinreichender Präzision wiederzugeben. Besonders insuffizient stellt sich das Nielsen-Slip Modell dar, welches marginale Matrix-Füllstoff Interaktionen suggeriert, da es bereits bei geringen Gewichtsanteilen an inkorporierten Nanopartikel deutliche Disparitäten gegenüber den experimentell ermittelten Zug E-Moduli aufzeigt.

Bis zu einem Füllstoffanteil von 10 Gew.-% vermögen sowohl das Halpin-Tsai als auch das Nielsen-NoSlip Modell den grafischen Verlauf der Zug E-Moduli mit akkurater Präzision wiederzugeben. Im Falle geringer Anteile an Nanopartikel prävaliert der komparative Einfluss der Matrix-Füllstoff Interaktionen, deren Präsenz eine Transgression des E-Moduls induziert. Erst bei inkrementelleren Füllgraden gewinnt der Einfluss der Füllstoffphysis an Signifikanz, da ein höheres Quantum an duktilem polymeren Volumens durch rigide Partikel substituiert wird, weshalb die Transgression des E-Moduls in approximativer Weise dekrementellere Züge annimmt.

Bei Präsenz einer Interphase sollte bereits bei marginalen Füllgraden an inkorporierten Nanopartikel aufgrund eines Perkulationsphänomens das Zug E-Modul einen asymptotischen Verlauf respektive die Zugbruchdehnung - in Anlehnung an das Model nach Rätzke - eine Regression aufweisen, da sämtliche polymere Kettensegmente in der Partikelperipherie lokalisiert sind und somit in orientierter Struktur vorliegen. In Kohärenz vermag diesbezüglich keines der illustrierten mathematischen Modelle über den gesamten Skopus den grafischen Verlauf der experimentell ermittelten Zug E-Moduli mit akkurater Präzision wiederzugeben, da sämtliche dieser Modelle eine Interphasenpräsenz insistieren. Nachdem in approximativer Akkurateste das Nielsen-NoSlip Modell die E-Moduli wiederzugeben vermag, kann die Gegebenheit resilienter, kovalenter Matrix-Füllstoff Bindungen inkludiert werden.

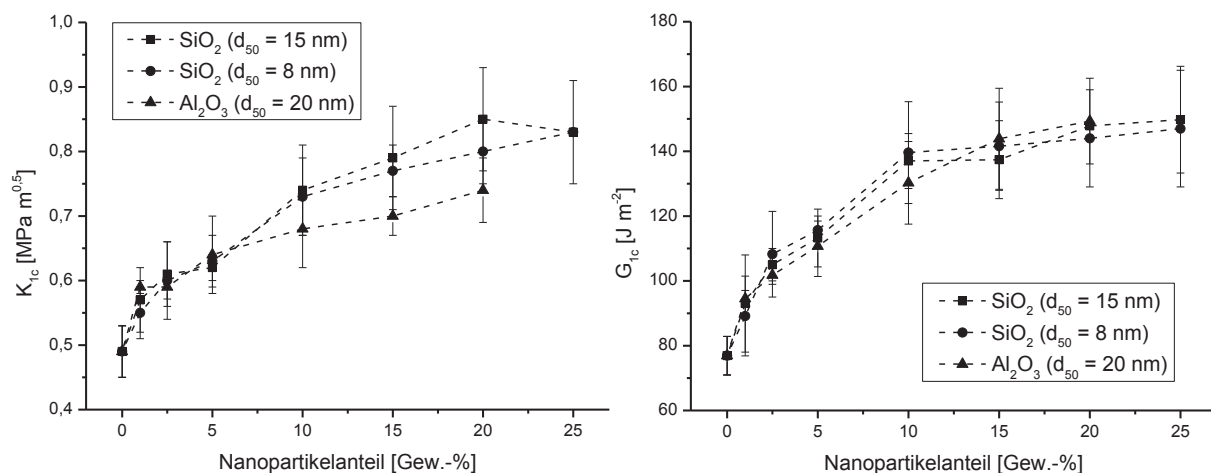


Abbildung 88: Kritischer Spannungsintensitätsfaktor (links) und kritische Energiefreisetzungsrate (rechts) eines BFDGE-MHHPA Systems, welches mit differenten Gewichtsanteilen an diversen anorganischen Nanopartikel beaufschlagt wurde.

Im Hinblick auf den kritischen Spannungsintensitätsfaktor bzw. die kritische Energiefreisetzungsrate sind lediglich im Falle des Ersteren bei den mit Aluminiumoxidpartikel beaufschlagten Systemen, aufgrund des plastifizierenden Einflusses der Oberflächenmodifikation dieser Partikelfraktion, dezent geringere Beträge zu vernehmen. Dieser abträgliche Effekt wird jedoch durch die Eventualität von Füllstoffagglomeraten konterkariert, da durch deren Präsenz Areale deutlich höherer Resilienzen vorherrschen^[220]. Generalisierend bewirken inkrementelle Gewichtsanteile an inkorporiertem Füllstoff eine Transgression der beiden genannten Kennwerte, wobei eine durchaus frappierende Konstellation durch den Faktum generiert wird, dass im Rahmen der Messgenauigkeit die Transgression keine Abhängigkeit gegenüber der Füllstoffphysis aufweist, da sämtliche nanopartikulär beaufschlagte Systeme einen kongruenten grafischen Verlauf aufzeigen. Da im Zuge sukzessiv gesteigerter Füllstoffanteile in simultaner Weise duktile Makromoleküle eine Substitution durch rigide Nanopartikel erfahren, bildet dieser Umstand eine kohärente Konsequenz.

Aufgrund des Umstandes geringerer interpartikulärer Distanzen im Zuge inkrementeller Partikelanteile, wodurch der verstärkende Effekt durch die Ausbildung kovalenter Matrix-Füllstoff Bindungen einer Stagnation unterliegt, da bereits die Majorität der Kettensegmente in kovalenter Weise an die Partikeloberfläche angebunden vorliegt, ist ein asymptotischer Verlauf beider in Abbildung 88 illustrierten bruchmechanischen Kennwerte detektierbar.

Zur akribischen Examination des bruchmechanischen Verhaltens sowohl ungefüllter als auch füllstoffbeaufschlagter polymerer Systeme sollen im Folgenden REM bzw. TEM Aufnahmen fungieren. Abbildung 89 gibt hierbei die topographischen Gegebenheiten der Bruchfläche eines ungefüllten BFDGE-MHHPA Systems wieder.

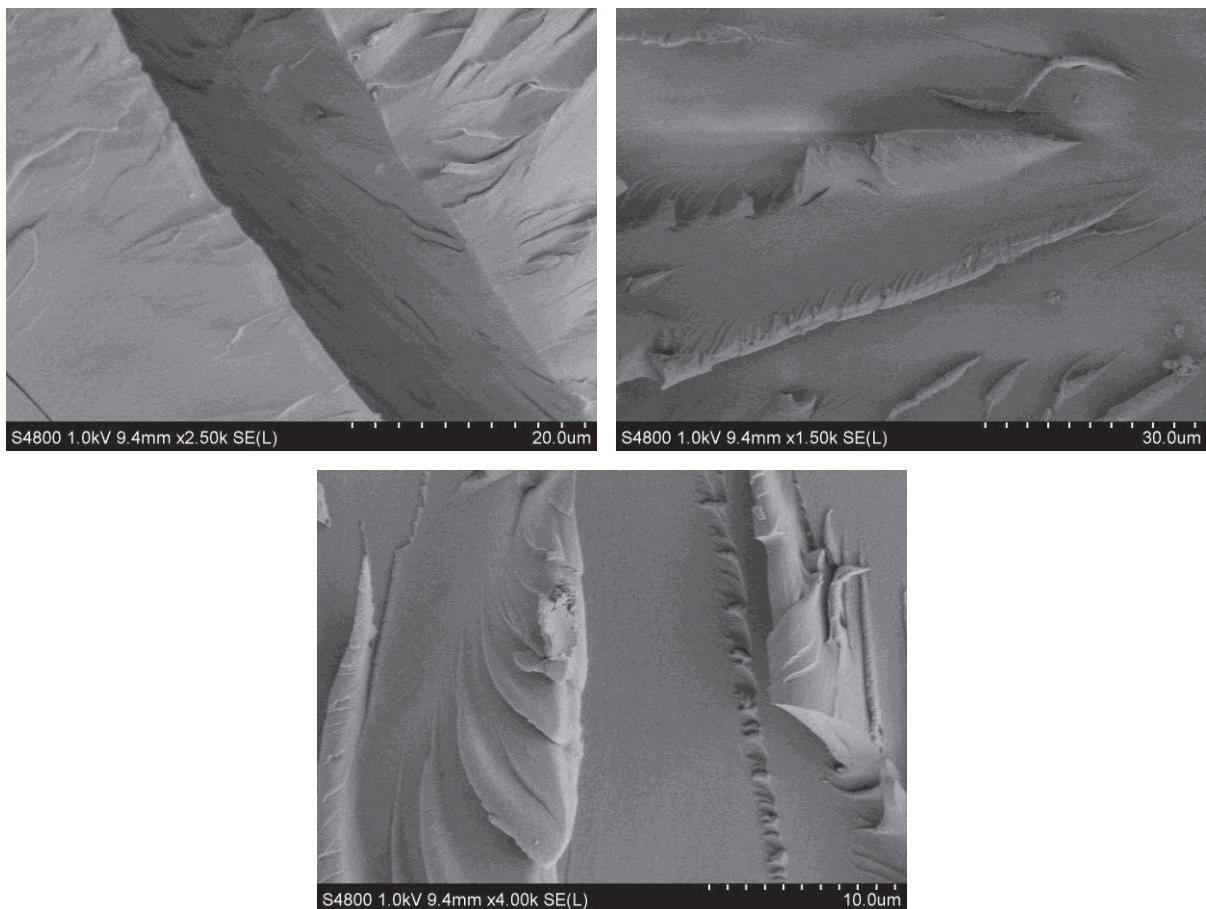


Abbildung 89: REM Aufnahmen der Bruchfläche eines ungefüllten BFDGE-MHHPA Systems.

Besonders signifikant wird hierbei die Dimension eines Katastrophalrisses illustriert, dessen laterale Ausmaße auf 15 µm taxiert werden können (Abbildung 89, links oben). Die verbliebenden topographischen Aufnahmen offenbaren eine eklatant planare Bruchfläche, wobei wellenartige Anhöhen und Erhebungen das Emergieren plakativen Matrix-Scherfließens insinuieren. Offenbar resultiert die bruchmechanische Resilienz eines ungefüllten Polymers durch Akkumulation diverser kontributiver Phänomene wie das Abgleiten von Molekülketten, Rupturen von Quervernetzungen und Orientierung der Molekülverwirrungen. Sofern diese Mechanismen die effektiven Kausalitäten darstellen, sollten sich im Falle eines inkrementellen Ausmaßes an Makromolekülquervernetzungen ebenso komparative Resilienzen ergeben. Abbildung 90 gibt hierzu diverse bruchmechanische Parameter in Abhängigkeit der Härtungsstöchiometrie wieder.

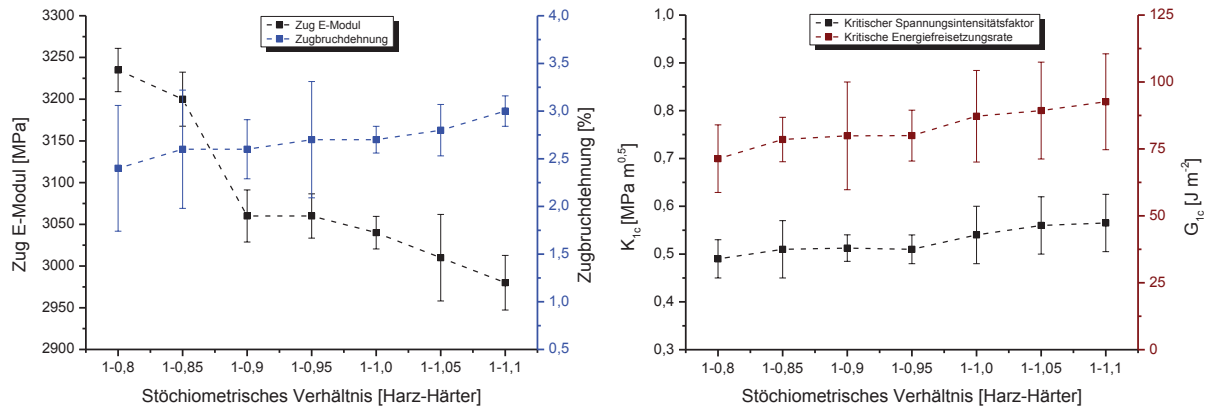
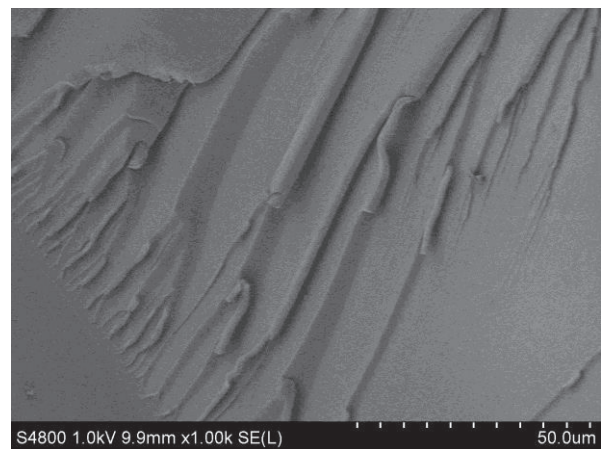
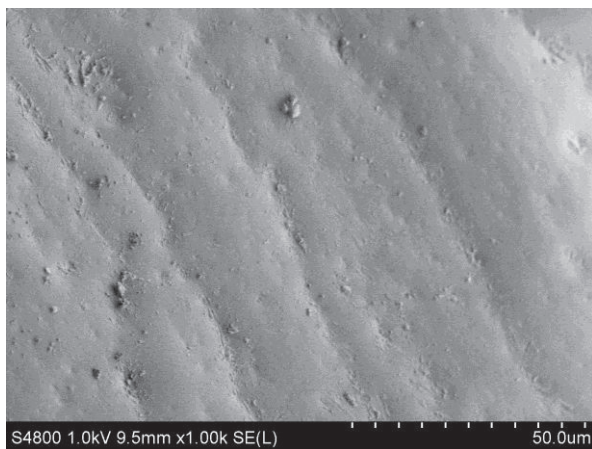


Abbildung 90: Bruchmechanische Parameter eines BFDGE-MHHPA Systems in Abhängigkeit der Härtungsstöchiometrie.

Die geringeren bzw. höheren Beträge der kritischen Energiefreisetzungsrate respektive des E-Moduls sind eine direkte Konsequenz bedingt durch das marginale Ausmaß an Makromolekülquervernetzungen. Da der Großteil der Molekülstränge von linearer bzw. orientierter Struktur ist, ist ein erhöhter Bedarf an Energie vonnöten um elastische Deformationen zu forcieren, als dies im Falle verknäuelter Polymerketten

Eine Substantiierung erfährt diese Hypothese durch die immense Regression des E-Moduls im Falle einer 1-0,9 Härtung, welches bis zu einer Härtungsstöchiometrie von 1-1 einen planaren Verlauf annimmt, da unreaktierte Monomere aufgrund einer adäquaten Stöchiometrie nicht mehr gegeben sind, welche ein Abgleiten der Polymerstränge begünstigen. Jedoch vermögen höhere Anteile an Härtermonomeren die bruchmechanische Resilienz zu optimieren, da ein inkrementelles Quantum an Makromolekülquervernetzungen emergiert bzw. sogar die Eventualität unreaktierter Härtermonomere durch deren plastifizierenden Effekt die Duktilität des Polymers kompariert^[221, 222].

Der Einfluss der Härtungsstöchiometrievarianz offenbart sich in signifikanter Weise durch topographische REM-Aufnahmen der jeweiligen Polymersysteme in Abbildung 91.



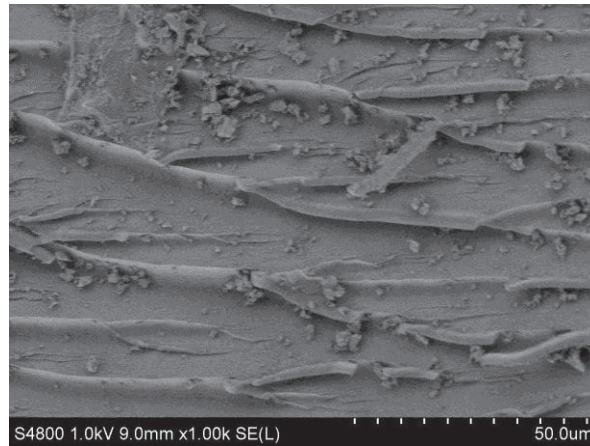


Abbildung 91: REM Aufnahmen der Bruchflächen diverser ungefüllter BFDGE-MHHPA Systeme mit divergenten Härtingsstöchiometrien (1-0,8 [links oben], 1-1 [rechts oben], 1-1,1 [unten mittig]).

Markant ist hierbei die extraordinär planare Bruchfläche im Falle einer unterstöchiometrischen Härtung (Abbildung 91, links oben). Kommt es zu einer sukzessiven Steigerung des Härtermonomeranteils, so zeigt das daraus generierte Polymer aufgrund des inkrementellen Ausmaßes an Makromolekülquervernetzungen vermehrte Matrix-Scherfließen Indikatoren, welche anhand der wellenartigen Anhöhen bzw. Erhebung determiniert werden können. Folglich besitzt dieses Polymer komparativere bruchmechanische Resilienzen. Die eklatant raue bzw. chaotische Topographie eines überstöchiometrisch gehärteten Werkstoffes offenbart ein immenses Quantum an Quervernetzungen respektive Makromolekülverwirrungen (Abbildung 91, unten mittig). Letztere unterliegen bis zum Erreichen der charakteristischen Streckgrenze einer Orientierung, deren Konsequenz eine gesteigerte bruchmechanische Resistenz ist. Erst nach erfolgter Orientierung bzw. bei Transition der Streckgrenze erfolgt eine Ruptur der Makromolekülketten. In Analogie zu den bisherig postulierten Hypothesen sollten sich im Falle eines mit differenten Härtingsbeschleunigeranteilen polymerisierten Werkstoffs kongruente grafische Verläufe der bruchmechanischen Charakteristika offenbaren, welche als Verifizierung der getroffenen Erörterungen fungieren. Abbildung 92 illustriert hierbei ein BFDGE-MHHPA Systems mit divergenten Härtingsbeschleunigeranteilen. In konsistentem Verhältnis ist ebenso bei diesen Systemen eine Transgression der bruchmechanischen Resilienzen detektierbar, da aufgrund komparativer Beschleunigeranteile ein ebenso höheres Quantum an anionischen Polymerisierungen generiert wird, deren Konsequenz ein erhöhtes Ausmaß an Makromolekülquervernetzungen ist.

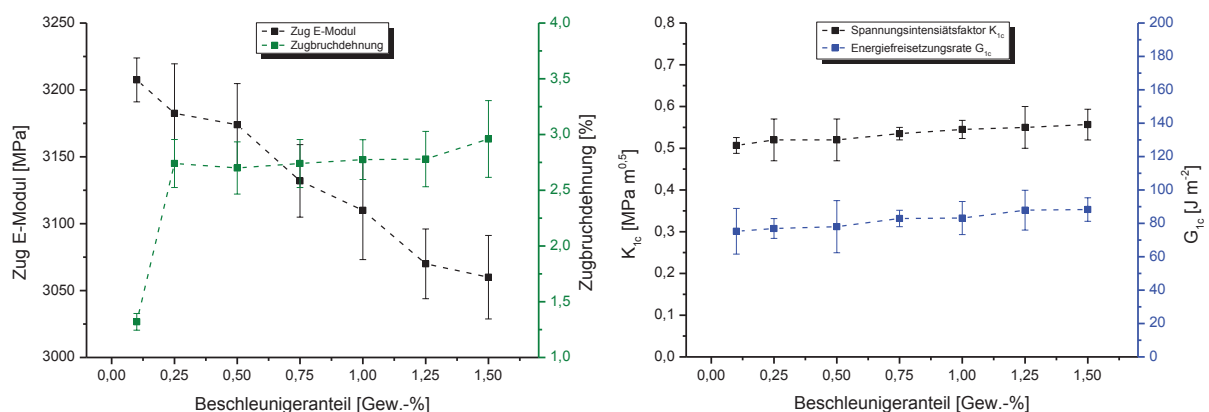


Abbildung 92: Bruchmechanische Parameter eines BFDGE-MHHPA Systems in Abhängigkeit des Härtingsbeschleunigeranteils.

Durch Kollation der topographischen Gegebenheiten ungefüllter und füllstoffbeaufschlagter Polymere soll im Folgenden der nanopartikulär induzierte Mechanismus zur bruchmechanischen Resilienzkomparation evaluiert werden. Abbildung 93 gibt hierbei REM Aufnahmen eines mit 10 Gew.-% an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) gefüllten BFDGE-MHHPA Systems wieder.

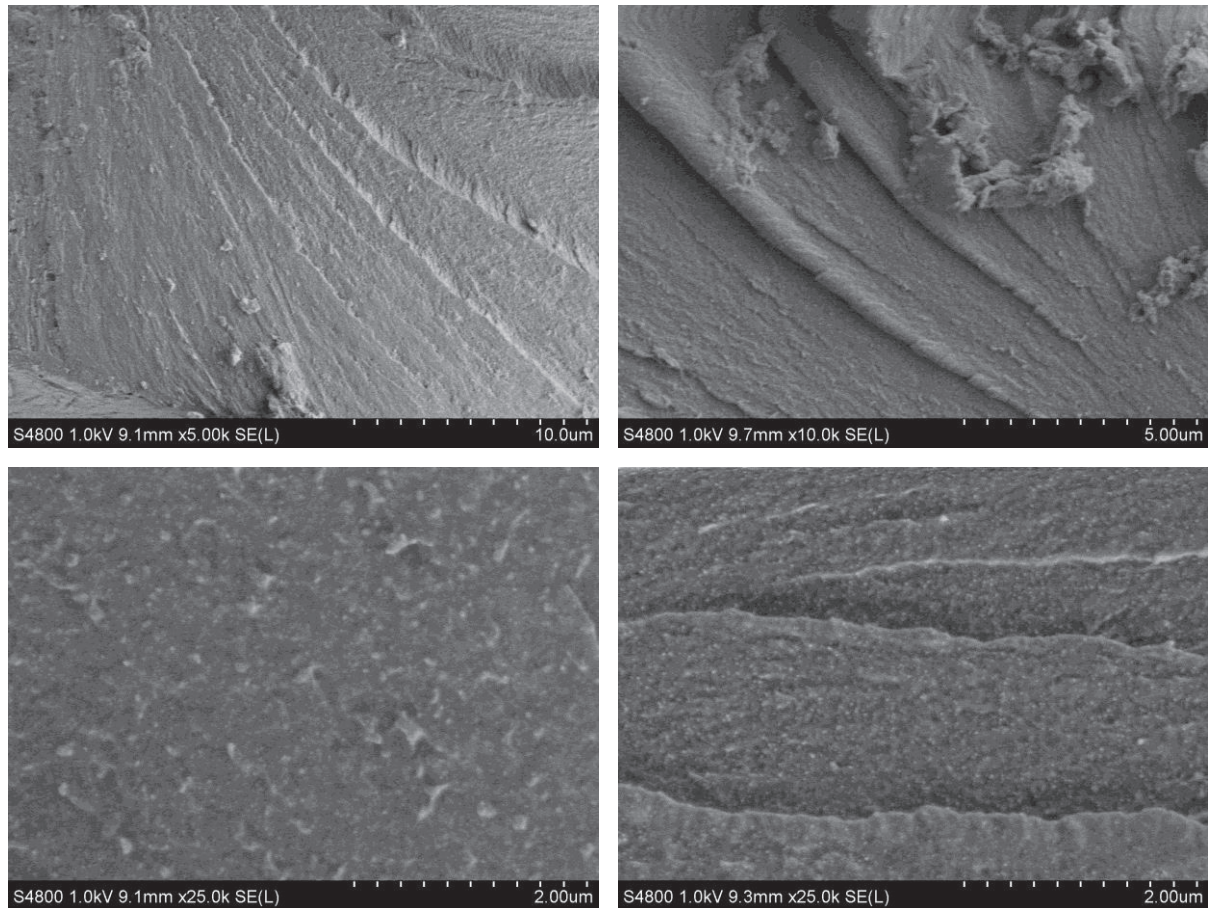


Abbildung 93: REM Aufnahmen der Bruchfläche eines mit 10 Gew.-% an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) beaufschlagten BFDGE-MHHPA Systems. Links oben (a), rechts oben (b), links unten (c) und rechts unten (d).

In erster Instanz sind markant raue Oberflächen detektierbar, deren Kausalzusammenhang in dem Emergenzieren von Matrix-Scherfließen liegt. Jedoch erfolgt Letzteres im Falle füllstoffbeaufschlagter Polymere deutlich chaotischer, da Abbildung 93 (a) die Präsenz divergenter Rissebenen offenbart^[223]. Höchstwahrscheinlich wird die voranschreitende Rissfront durch das Matrix-Scherfließen forciert differente Propagationsebenen einzuschlagen. Bei Betrachtung der Illustration (c) lassen sich in eklatanter Ausprägung Areale helleren Kontrasts vernehmen, welche dem Phänomen agglomerierter Partikel korrespondierend erscheinen, zumal diese Areale – gegenüber den ermittelten Medianwerten – immens komparativere Größenordnungen aufweisen. Der Umstand, dass selbst bei höheren Füllgraden an inkorporierten Nanopartikel durch TEM-Aufnahmen keine Indizien der Eventualität von Agglomeraten extrahiert werden konnten, steht diesbezüglich besonders paradox. Kohärenter Weise ist es obligatorisch, dass es sich bei den analysierten Arealen um Nanopartikel handelt, welche durch von der Peripherie separierte Molekülsegmente inkludiert wurden.

Die Präsenz solcher Matrix-Füllstoff Aggregate kann als Konsequenz von *debonding*- und *plastic void growth*-Phänomene determiniert werden, infolgedessen eine Initiierung des Matrix-Scherfließens erfolgt, wodurch das Polymer befähigt ist vermehrt Bruchenergie zu dissipieren. Eine Entdeckung von Indizien, welche das Emergieren von *crack pinning* bzw. *crack deflection* belegen, blieb bei Evaluierung der topographischen Gegebenheiten aus. Die Dimension einer propagierenden intramateriellen Rissfront bei Betrachtung der Illustration (d), disqualifiziert die Möglichkeit beider genannten Phänomene, da das Rissinterventionsvermögen der inkorporierten Partikel aufgrund ihrer demgegenüber infinitesimalen Größenordnung nicht gegeben ist. Um präzisere Propositionen zu autorisieren wurden die zu analysierenden Bruchflächen zur Fixierung der topographischen Umstände mit einem ungefüllten Prepolymer überzogen und dieses ausgehärtet. Anschließend erfolgte, in orthogonaler Direktion zur Bruchfläche, die Tötigung von TEM-Schnitten, um eine intrinsische Evaluierung der Rissfront zu ermöglichen. Abbildung 94 bildet hierzu unter lateraler Betrachtung die Rissfront des obigen Systems ab.

Abbildung 94 (a) illustriert die in vertikaler Direktion verlaufende Rissfront, wobei sich das ungefüllte respektive füllstoffbeaufschlagte Polymer (links bzw. rechts der Rissfront) in prägnanter Weise differenzieren lassen. Eine markante Dokumentation bei Betrachtung von (b) ist ein verhältnismäßig planarer Verlauf der Rissfront. Ferner offenbart (c), dass die in der lokalen Peripherie der propagierenden Rissfront disponiblen Partikel in ihrer sphärischen Ursprungsgestalt vorliegen. Wohingegen *crack pinning* Indizien in keiner Weise präsent sind, ist die Erwägung des *crack deflection* Mechanismus' auf Basis dieses Umstands bindend, da die inkorporierten Nanopartikel nur in ihrer sphärischen Ursprungsgestalt vorliegen, wenn die propagierende Rissfront diese umwandert. Zudem ist eine rapide Propagation Letzter vonnöten, da lediglich in diesem Falle eine partikelintrinsische plastische Deformation auszuschließen ist. Substantiiert wird dies durch (d), da sich hier eine ebenso planare Rissfront abzeichnet, an deren Oberfläche sämtliche Nanopartikel globulär vorliegen. Wohingegen im Falle einer zügig propagierenden Rissfront die rigide Physis des Füllstoffs sämtliche Partikeldeformationen inhibiert, vermag der temporale Energieeintrag einer langsam propagierenden Rissfront jedoch die in der lokalen Peripherie disponiblen Nanopartikel plastisch zu deformieren, wie dies in (e) illustriert wird. Hierbei weisen die Partikel immense ellipsoidale Deformationen auf, welche in Propagationsdirektion orientiert sind. Die Kontribution partikelintrinsischer Streckungen induziert eine komparative Zugbruchdehnung bzw. ist aufgrund der rigiden Physis der Partikel ein erhöhter Energieeintrag vonnöten, um diese zu deformieren. Im Falle des *crack deflection* Mechanismus' inkludiert die Transgression der Zugbruchdehnung folgende Argumentation: Trifft eine zügig voranschreitende Rissfront auf ein rigides Partikel, so vermag diese durch Areale geringerer Insubordination zu propagieren. Aufgrund der, gegenüber dem Partikel, marginaleren Resilienz der polymeren Matrix wird die Rissfront forciert um das Partikel herumzuwandern. Die Iteration dieses Prozesses resultiert in einer Dilatation des gesamten Risses, welcher in nun turbulenter Weise durch die polymere Matrix propagiert. Des Weiteren bedingt das Umwandern des Partikels die Ruptur eines inkrementellen Quantums an kovalenten Matrix-Füllstoff- bzw. Molekülbindungen, wodurch ein erhöhter Energieeintrag vonnöten ist, um die Propagation des Risses zu garantieren. Die Kontribution beider postulierten Phänomene resultiert in einer komparativen bruchmechanischen Resilienz des Polymers. Die an der in (e) illustrierten Rissfront aufgezeigten Materialüberlagerungen können als Indiz bezüglich des Matrix-Scherfließens determiniert werden. Um eine adäquatere Analyse zu ermöglichen wurden TEM-Aufnahmen jenseits der Rissfront getätigt, welche die intramaterielle Situation nach erfolgtem Katastrophalbruch widerspiegeln (Abbildung 95).

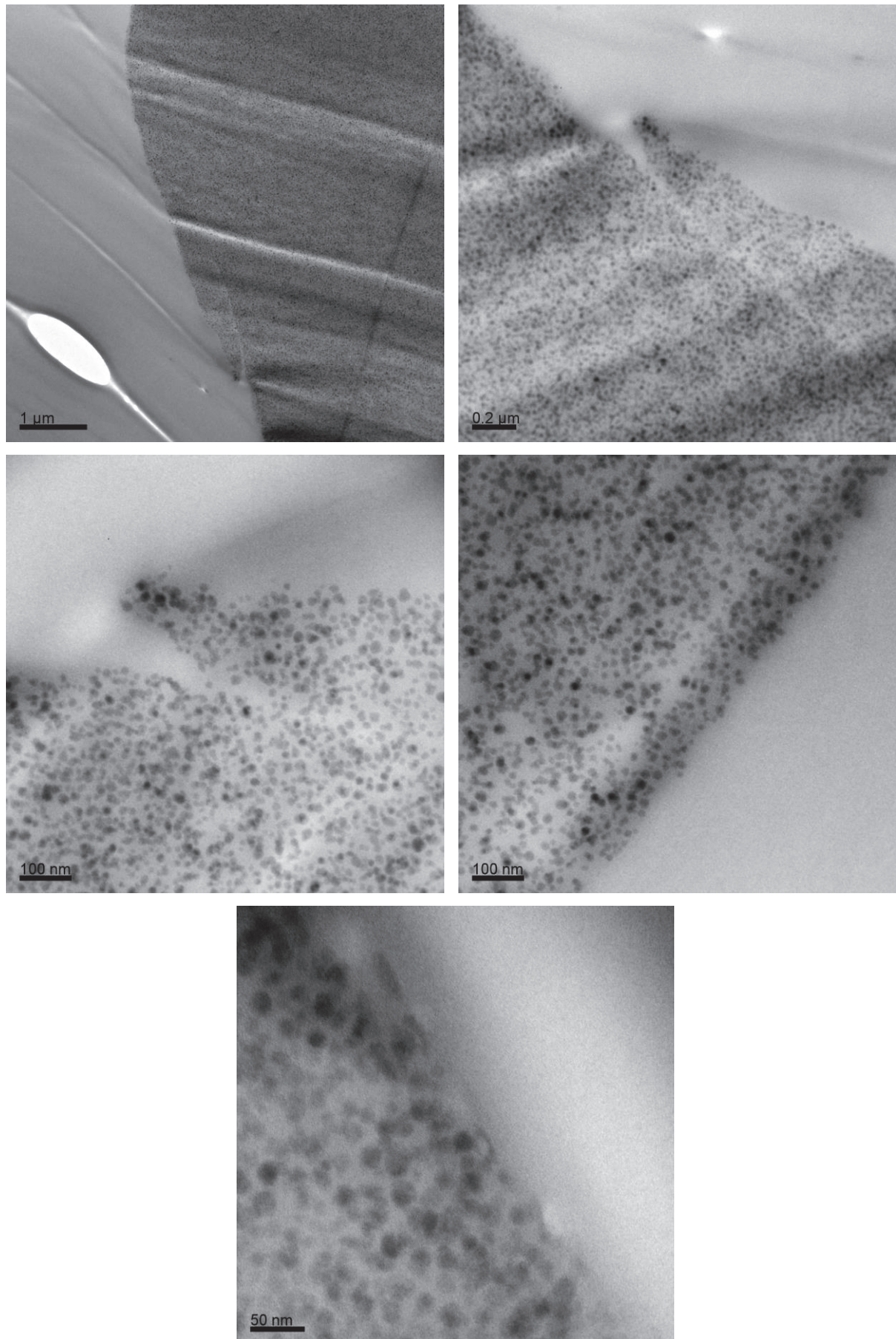


Abbildung 94: TEM-Aufnahmen einer horizontal betrachteten Bruchfläche eines BFDGE-MHHPA Systems mit 10 Gew.-% an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$). Oben links (a), oben rechts (b), mittig links (c), mittig rechts (d), unten mittig (e).

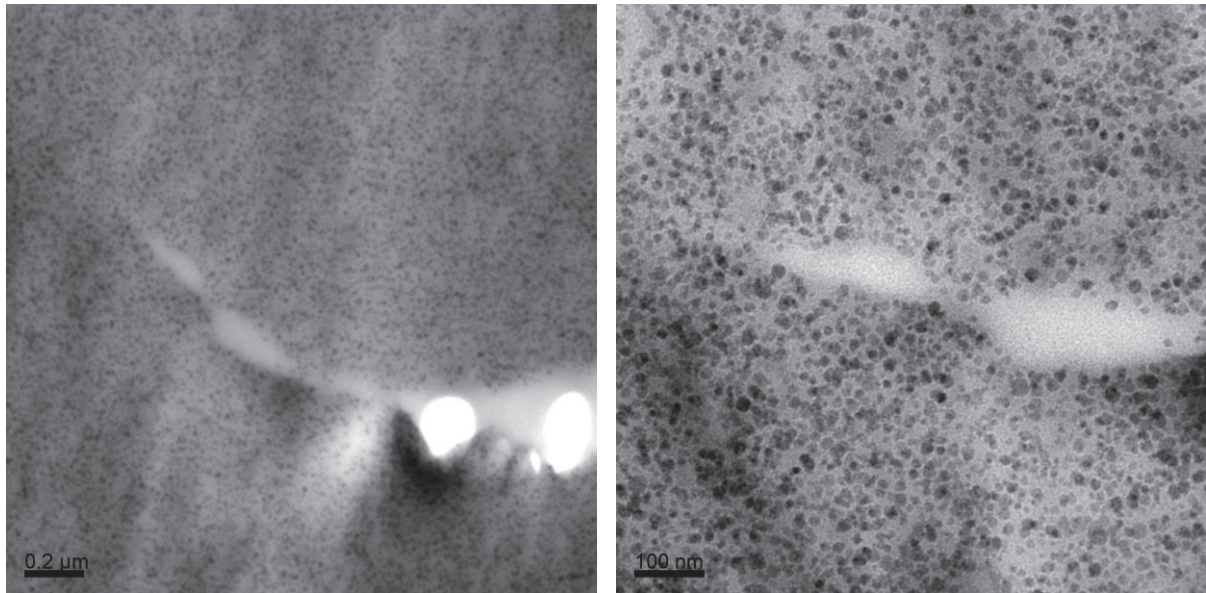


Abbildung 95: TEM-Aufnahmen intramaterieller Gegebenheiten jenseits der Rissfront eines BFDGE-MHHPA Systems mit 10 Gew.-% an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$).

Tatsächlich belegen die innerhalb des Polymers befindlichen, ungefüllten Areale hellerer Kontraste das Emergieren des Matrix-Scherfließens. Infolge der Rupturen der kovalenten Matrix-Füllstoff Anbindungen (*debonding*) kommt es zum Fehlstellenwachstum (*plastic void growth*), wobei Molekülverwirrungen und Quervernetzungen einer Orientierung unterliegen, bis dies bei Überschreitung der charakteristischen Streckgrenze zur Ruptur der Molekülketten führt. Die Akkumulation aus Molekülorientierungen und den Rupturen kovalenter Bindungen bedingt einen inkrementellen Energieeintrag, infolgedessen eine Transgression der bruchmechanischen Resilienz des Polymers resultiert. Bei Betrachtung der Zugeigenschaften eines bi-modal gefüllten Polymers stehen die resultierenden Erkenntnisse in konsistentem Verhältnis zu den bisherigen erlangten Fakten. In besonders repräsentativer Weise zeichnet sich der Verlauf der Zugbruchdehnung ab.

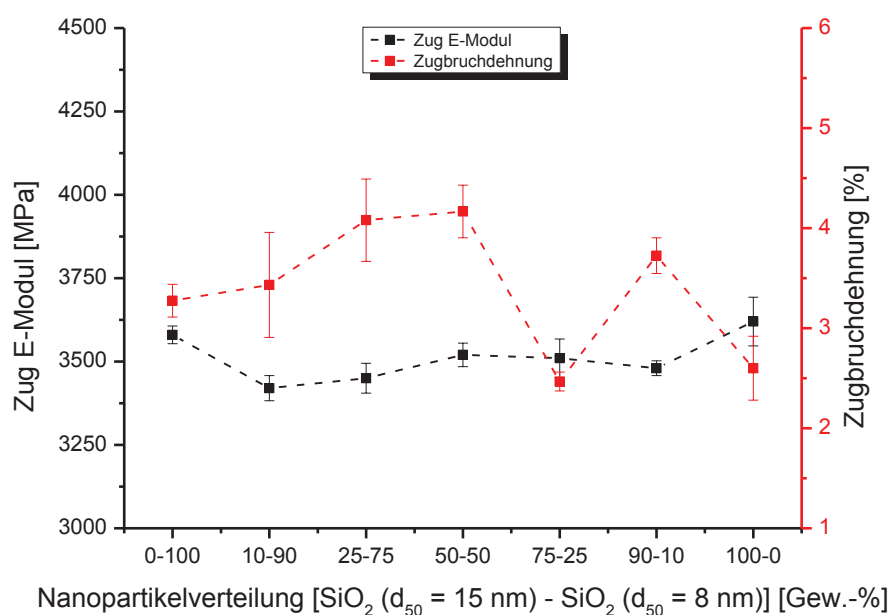


Abbildung 96: Zug E-Modul und Zugbruchdehnung eines bi-modal gefüllten BFDGE-MHHPA Systems (10 Gew.-%).

Unter approximativer Präzision ist das eklatante Minimum der Zugbruchdehnung bei dem berechneten maximalen Packungskoeffizienten detektierbar. Lediglich im Falle des maximalen Packungskoeffizienten vermögen sämtliche der kleineren Partikel die interstitiellen Areale zwischen den größeren Analogen einzunehmen, weshalb pro Volumeneinheit ein maximales Quantum an Füllstoff zugegen ist. Da dieser Umstand die Substitution an duktilem Polymer durch rigide Nanopartikel inkludiert, ist die resultierende Dehnungstoleranz bis zum Einsetzen eines Katastrophalrisses, aufgrund der enormen Resilienz des Füllstoffs, am minimalsten.

Sowohl die grafischen Verläufe als auch die Beträge der Inkremente fallen bei Polymeren, welche mit organischen Füllstoffen beaufschlagt wurden deutlich divergenter aus. Abbildung 97 gibt hierzu die Zug E-Moduli bzw. Zugbruchdehnungen dieser Systeme wieder.

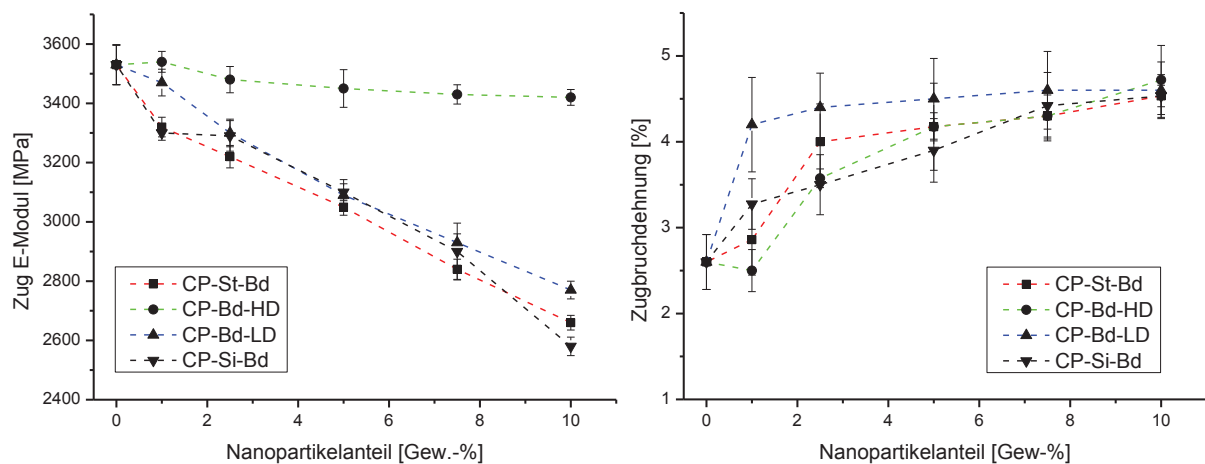


Abbildung 97: Zug E-Modul (links) und Zugbruchdehnung (rechts) eines BFDGE-MHHPA Systems mit einem invariablen Gewichtsanteil von 10 % an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) und divergenten Anteilen an diversen organischen Füllstoffen.

Mit Exzeption einer singulären Partikelfraktion vermögen inkrementelle Füllstoffanteile an organischen Partikel dekrementelle Beträge des E-Moduls zu bewirken, wobei hinsichtlich der Regression die Füllstoffe lediglich marginale Disparitäten aufzeigen. Die polymere Matrix wird durch die Inkorporation organischer Partikel durch ebendiese substituiert. Da es sich, in Kollation zum Polymer, um elastische Makromoleküle handelt, ist folglich ein reduzierter Energieeintrag vonnöten, um elastische Deformationen am polymeren Werkstoff zu forcieren. Der grafische Verlauf des E-Moduls der CP-Bd-HD Partikelfraktion steht besonders markant in konträrem Verhältnis zu den verbliebenden organischen Füllstoffen. Aufgrund des höheren Ausmaßes an Makromolekülquervernetzungen ist diese Partikelfraktion prägnant rigide, weshalb die Regression des Zug E-Moduls deutlich marginaler ausfällt. Bei Betrachtung der ermittelten Zugbruchdehnungen offenbart sich in Bezug auf die grafischen Verläufe eine differente Situation. Bereits bei marginalen Füllgraden zeigt die CP-Bd-LD Partikelfraktion die salienteste Komparation der Zugbruchdehnung. In Analogie zu den CP-Bd-HD Partikel liegt diesem Phänomen eine adverse Kausalität zugrunde, da aufgrund des geringeren Ausmaßes an Makromolekülquervernetzungen eine prägnant elastische Füllstofffraktion inkorporiert wird, aufgrund dessen die Dehnungstoleranz des Polymers bis zum Einsetzen eines Katastrophalrisses das maximalste Inkrement aufweist. Kohärenter Weise bedingen diese Gegebenheiten bei den CP-Bd-HD Partikel, im Falle der Zugbruchdehnung, den oppositionellen Fall. Infolge der rigiden Styrolkomponente der CP-St-Bd Füllstofffraktion ist deren Kontribution zur Dehnungstransgression marginaler, als im Falle der CP-Si-Bd Partikel.

Ein frappierender Umstand bildet die Tatsache, dass die grafischen Verläufe der Zugbruchdehnung aller Partikelfractionen in einem Datenpunkt koinzidieren. Da die Majorität des Partikelmaterials aus polymerem Butadien besteht bzw. alle Partikel identische Oberflächenmodifikationen aufweisen und somit kongruente Matrix-Füllstoff Interaktionen darbieten, kommt es ab einem charakteristischen Füllstoffanteil zur Stagnation der Zugbruchdehnungstransgression, da die Physis der Butadienkomponente prävaliert. Formidabel ist jedoch der Fakt, dass die Inkorporation geringer Füllstoffanteile an organischen Partikel eine eklatantere Transgression der Dehnungstoleranzen polymerer Systeme bewirkt, als dies im Falle an inkorporierten anorganischen Nanopartikel. Nachfolgend illustriert Abbildung 98 den kritischen Spannungsintensitätsfaktor als auch die kritische Energiefreisetzungsrate der mit organischen Füllstoffen beaufschlagten Polymersysteme.

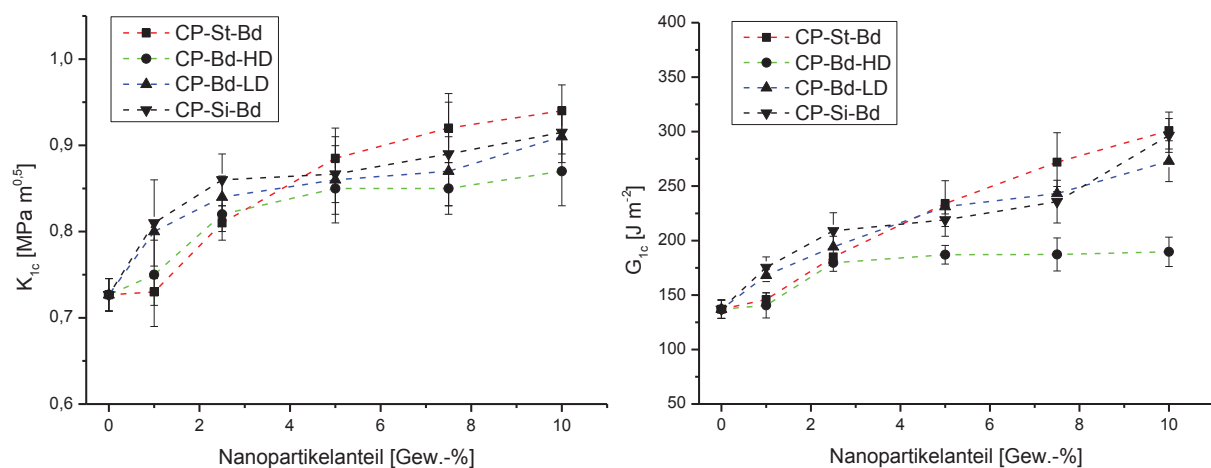


Abbildung 98: Kritischer Spannungsintensitätsfaktor (links) und kritische Energiefreisetzungsrate (rechts) eines BFDGE-MHHPA Systems mit einem invariablen Gewichtsanteil von 10 % an SiO₂ ($d_{50} = 15$ nm) und divergenten Anteilen an diversen organischen Füllstoffen.

In beiden Fällen der oben aufgeführten bruchmechanischen Kennwerte ist eine Transgression für alle Partikelfractionen zu vernehmen. Das durch die inkorporierten organischen Partikel verursachte prozentuale Inkrement fällt jedoch deutlich höher aus als im Falle der anorganischen Partikel. Bei Betrachtung der bruchmechanischen Kennwerte der anorganischen Füllstoffe in Abbildung 88 ist bei einem maximalen Füllgrad von 25 Gew.-% ein Wert von 0,8 MPa m^{0.5} im Falle des Spannungsintensitätsfaktors bzw. 150 J m⁻² im Falle der Energiefreisetzungsrate zu vernehmen, wohingegen die mit organischen Partikel beaufschlagten Polymersysteme diese Werte bereits bei einem Füllgrad von 2,5 Gew.-% überschreiten. Wie zu erwarten weisen die mit CP-Bd-HD gefüllten Systeme die geringste Transgressionen beider Kennwerte auf, wobei hinsichtlich der Energiefreisetzungsrate sogar eine Stagnation detektierbar ist. Die rigide Natur dieser Füllstoffspezies vermag nur eine verhältnismäßig geringe Flexibilisierung des Polymersystems zu bewirken. Demgegenüber weisen die mit CP-Bd-LD gefüllten Systeme eine eklatantere Transgression der in Abbildung 98 illustrierten bruchmechanischen Kennwerte auf. Die geringe Quervernetzungsichte dieser Partikelgattung führt jedoch im Vergleich zu den beiden verbliebenden Partikelfractionen zu einer energetisch frühzeitigeren Ruptur der inkorporierten Füllstoffe. Dem Umstand, dass sowohl die CP-St-Bd als auch CP-Si-Bd Partikelfractionen die ausgeprägteste Flexibilisierung des jeweils damit beaufschlagten Polymersystems verursachen, liegt zwei diverse Tatsachen zugrunde. Zum einen ist das Ausmaß der Makromolekülquervernetzungen der Butadienkomponente beider Partikelgattungen identisch, zum anderen besitzen beide Copolymerisate eine rigidere Füllstoffkomponente, wodurch ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Flexibilisierung und Widerstandsfähigkeit entsteht.

Resultierend ist eine Inklusion diverser komparativer, füllstoffinduzierter bruchmechanischer Mechanismen bindend, welche im Folgenden – in Analogie zu den anorganischen Partikel – durch REM bzw. TEM Aufnahmen offenbart werden sollen.

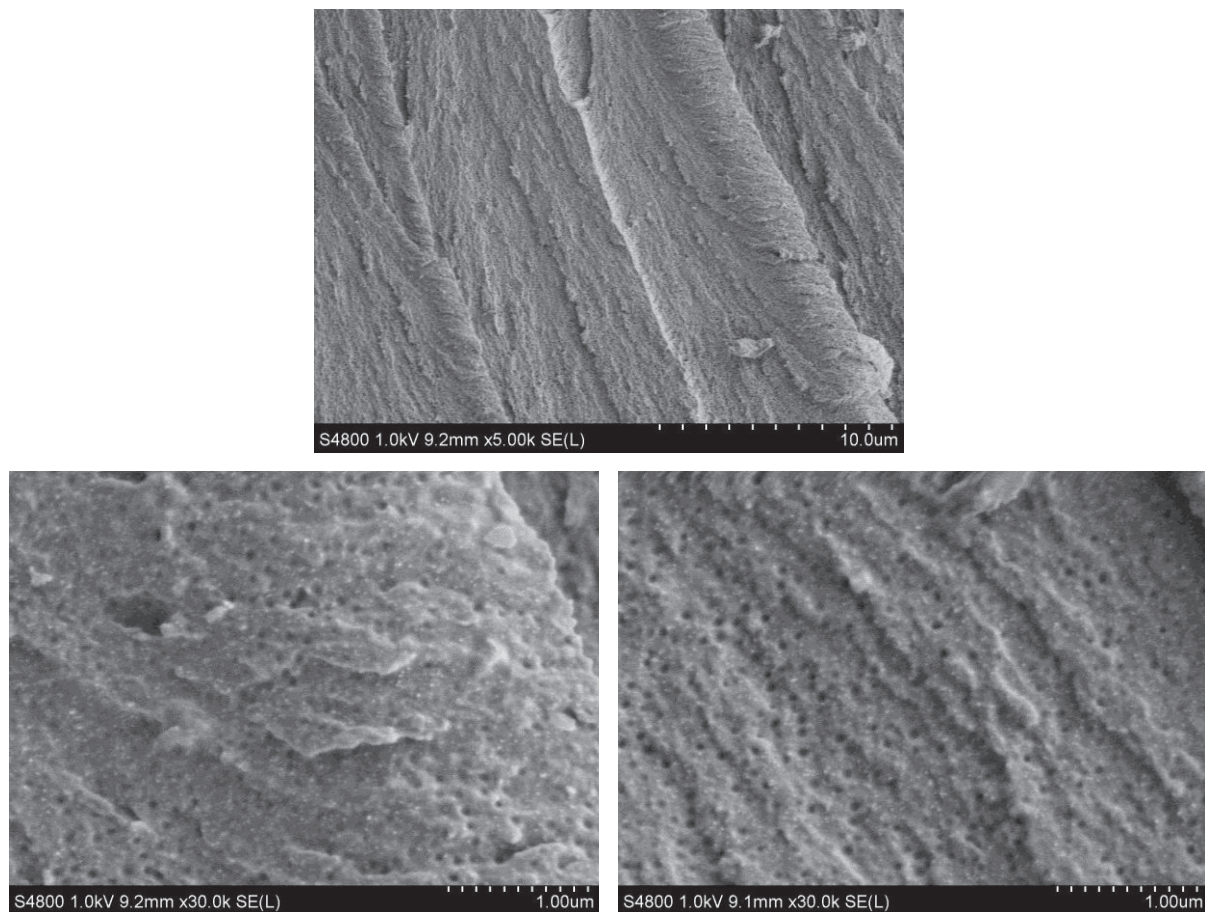


Abbildung 99: REM Aufnahmen der Bruchfläche eines BFDGE-MHHPA Systems mit einem invariablen Anteil von 10 Gew.-% an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) und 5 Gew.-% an CP-St-Bd. Oben (a), unten links (b), unten rechts (c).

Eine in erster Instanz sehr signifikante Observation bei Betrachtung von Abbildung 99 (a), ist die deutlich chaotischere Bruchoberfläche. In (b) können in fulminanter Prägnanz *debonding* Phänomene detektiert werden, welche in immensen Ausmaßen emergieren. Offensichtlich besitzen diese Partikel marginale Matrix-Füllstoff Anbindungen. Kommt es zur Iteration des *debonding* Prozesses, so vermag ein eklatanter Anteil an intramaterieller Bruchenergie durch Rupturen der Matrix-Füllstoff Anbindungen zu dissipieren, welches in einer Transgression der bruchmechanischen Resilienzen des Polymers resultiert. Bei Betrachtung von (c) offenbart sich das Matrix-Scherfließen als Konsequenz des *debonding* Phänomens, da lediglich in lokaler Peripherie zu den organischen Partikel der Riss forciert wird differente Propagationsebenen einzuschlagen. Des Weiteren sind sowohl in (b) als auch (c) erneut Matrix-Füllstoff Aggregate anorganischer Partikel zu vernehmen, welche in paralleler Weise ebenso Molekülsegmentrupturen der polymeren Matrix substantiieren, da es sich um Partikel handelt, welche durch von der Peripherie separierte Polymerketten inkludiert wurden.

Abbildung 100 gibt analoge REM Aufnahmen der Bruchfläche eines mit CP-Si-Bd Partikel beaufschlagten Systems wieder.

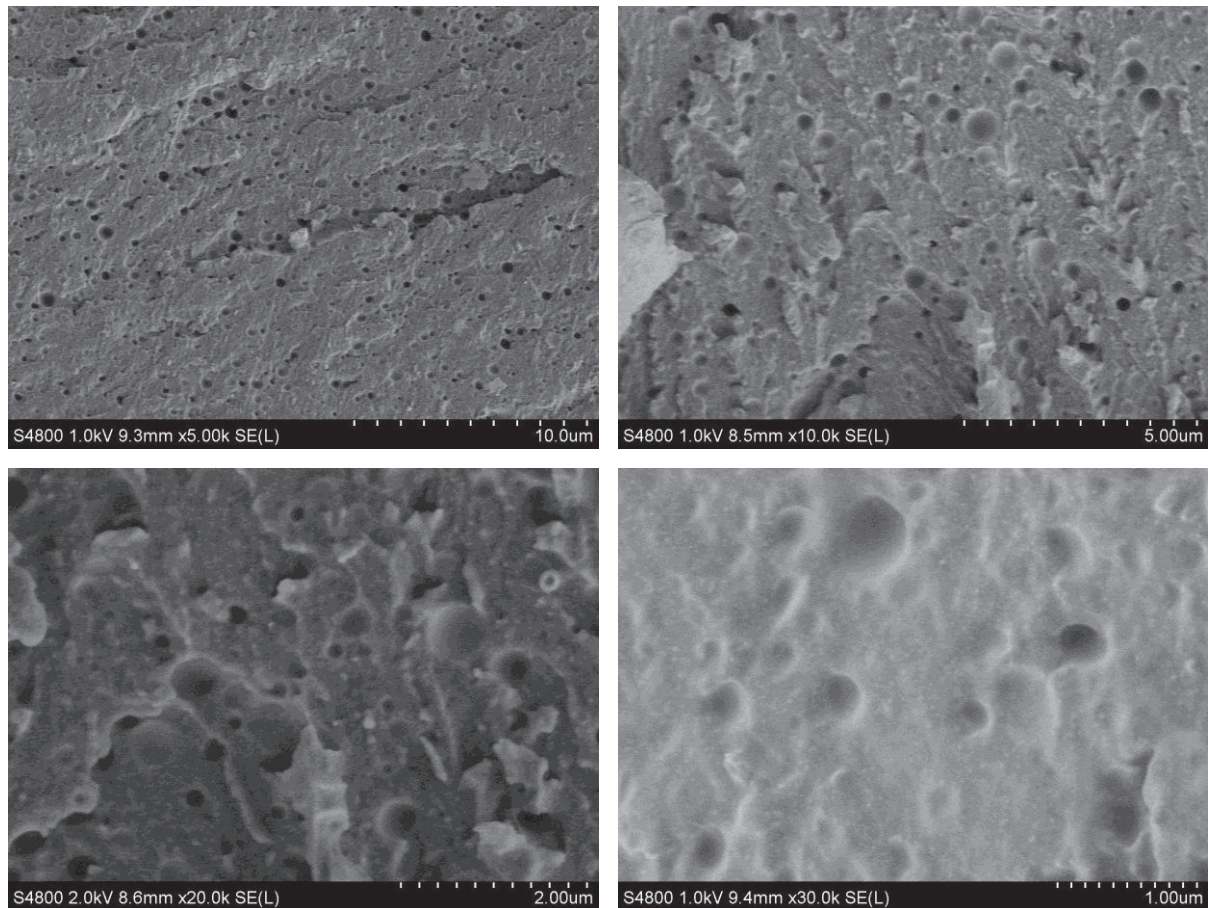


Abbildung 100: REM Aufnahmen der Bruchfläche eines BFDGE-MHHPA Systems mit einem invariablen Anteil von 10 Gew.-% an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) und 5 Gew.-% an CP-Si-Bd. Oben links (a), oben rechts (b), unten links (c), unten rechts (d).

Bei Betrachtung von (a) sind auch in diesem Falle *debonding* Phänomene in salienter Ausprägung zu vernehmen, wobei keine noch inkorporierten CP-Si-Bd Partikel präsent sind. Imposant ist die signifikant rauere Bruchoberfläche bei (b), welche in Kollation zu den vorangegangenen Fällen noch chaotischer ausfällt. Offensichtlich ist diese Füllstofffraktion in der Lage diverse bruchmechanische Phänomene zu induzieren, da die Iteration der Rissfrontebenenablenkung frequentierter emergiert. Die Dissipation der intramateriellen Bruchenergie scheint bei Inkorporation an organischen Füllstoffen vornehmlich durch *debonding* Phänomene zu erfolgen, welche wiederum Matrix-Scherfließen zu initiieren vermögen. Eine bei (c) äußerst frappante Observation ist die Präsenz sichelförmiger Ausläufer hinter den Partikel, in Richtung der propagierenden Rissfront.

Offensichtlich ist die CP-Si-Bd Füllstofffraktion, aufgrund ihrer enormen Partikelgröße, befähigt, *crack pinning* Prozesse zu induzieren. Ferner ist die Detektion des *crack deflection* Phänomens möglich, da die Propagation der Rissfront durch die Partikel umlaufenden Konturen nachvollziehbar erscheint. In exzeptioneller Prägnanz ist dies bei Betrachtung von (d) möglich, da die als flussähnliche Einbuchtungen verlaufende Rissfront in deterministischer Weise um die Partikel herumwandert. Des Weiteren fällt das Ausmaß an anorganischen Matrix-Füllstoff Aggregaten deutlich marginaler aus, als im Falle der vorangegangenen Füllstoffe. Scheinbar vermögen die CP-Si-Bd Partikel mit den inkorporierten anorganischen Nanopartikel in positiver Weise zu interferieren.

Die in Abbildung 100 (c) detektieren sichelförmigen Ausläufer bedingen eine präzisere Evaluierung des *crack pinning* Mechanismus' im Falle der CP-Si-Bd Füllstofffraktion. Abbildung 101 ermöglicht die dimensionale Kollation einer Rissfront gegenüber den organischen Partikel.

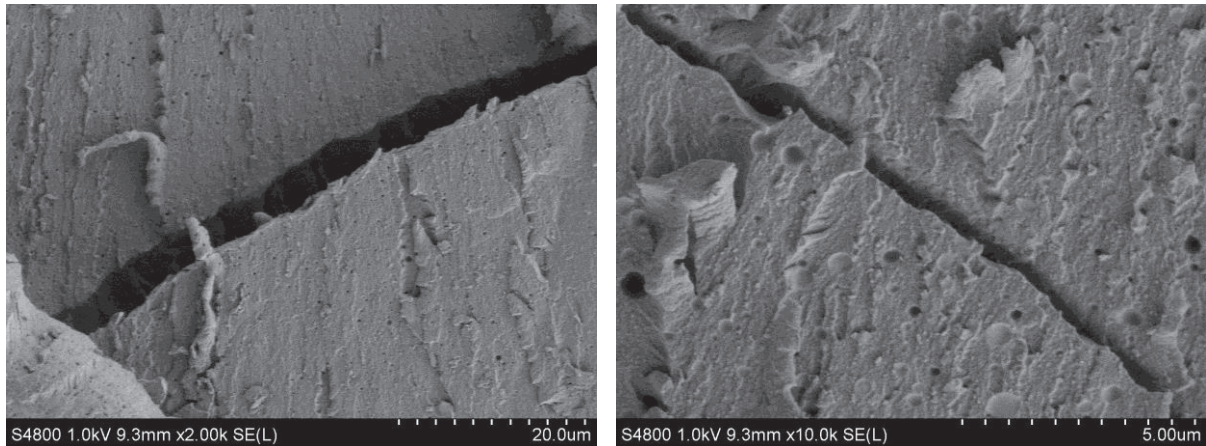
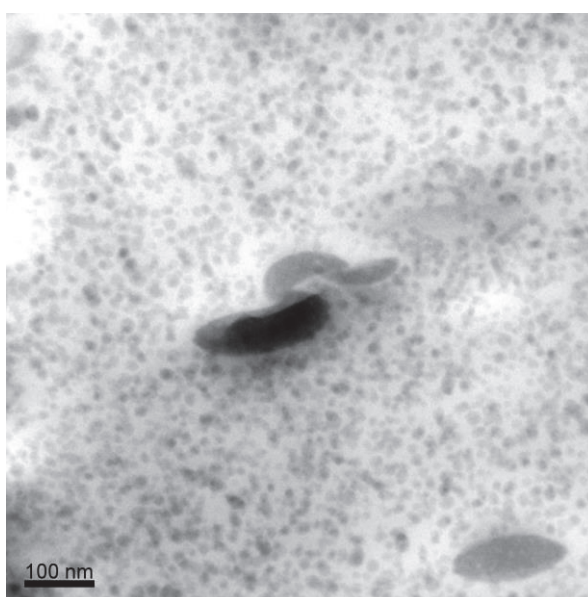
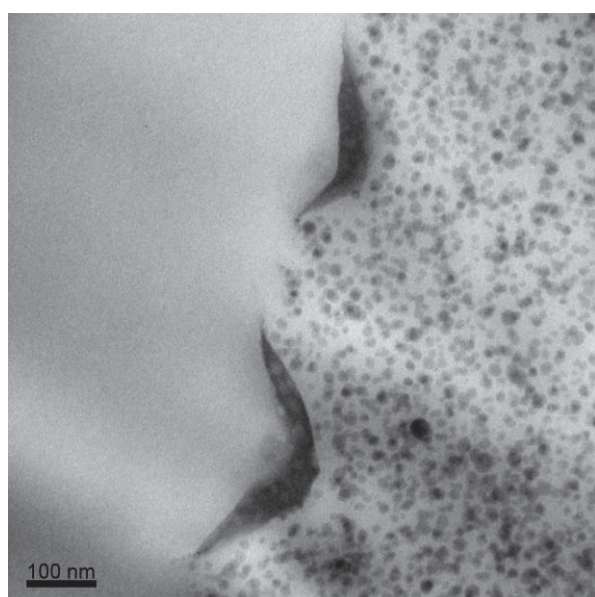
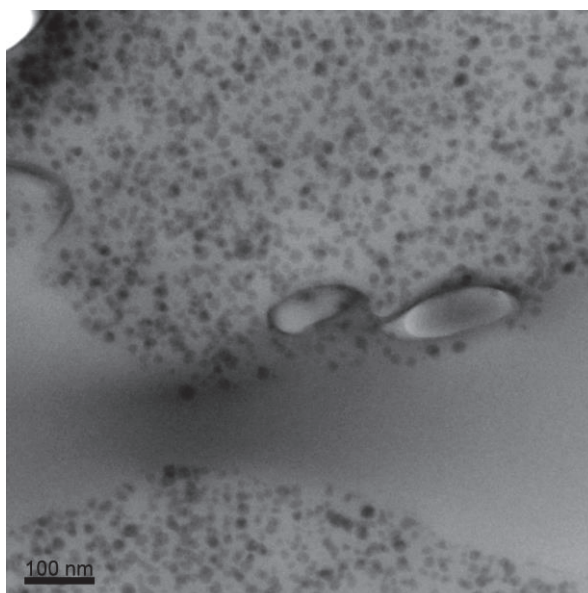
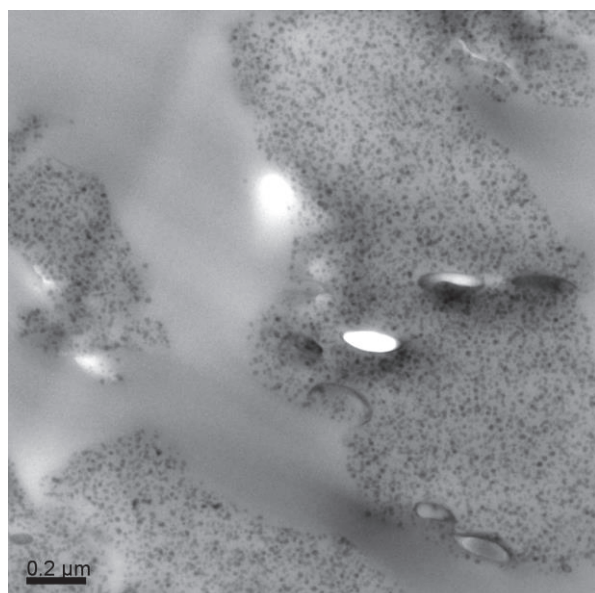
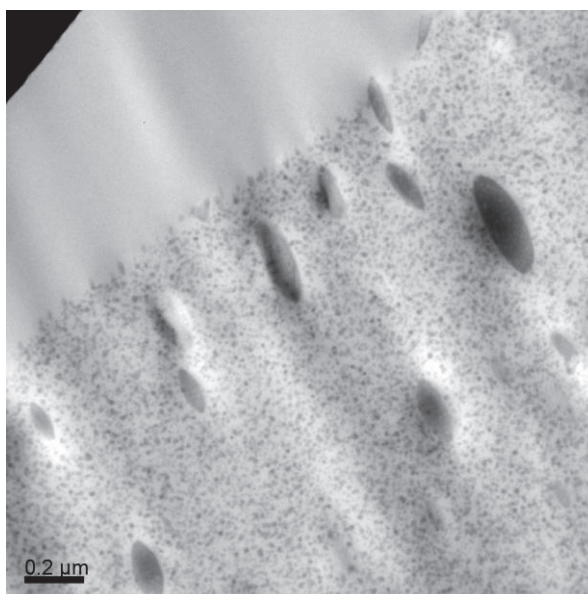
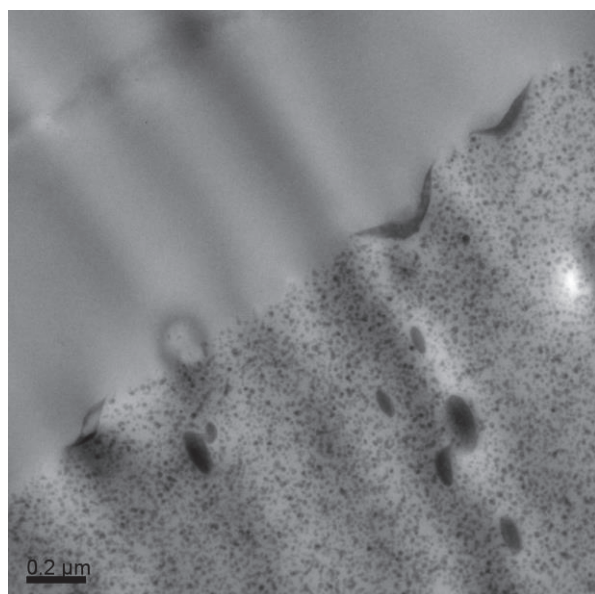


Abbildung 101: REM Aufnahme eines intramateriellen Risses eines BFDGE-MHHPA Systems mit einem invariablen Anteil von 10 Gew.-% an SiO₂ ($d_{50} = 15$ nm) und 5 Gew.-% an CP-Si-Bd.

Abbildung 101 illustriert die Dimension eines Katastrophalrisses, welche unter approximativer Präzision auf 8 µm (Abbildung 101, links) bzw. 1 µm (Abbildung 101, rechts) taxiert werden kann. Eine partikelinduzierte Intervention des Katastrophalrisses im Sinne des *crack pinning* Mechanismus' gilt folglich als disqualifiziert. Zur Substantiierung soll im Folgenden ein triviales mathematisches Modell fungieren, welches die Berechnung der lateralen Ausmaße eines Katastrophalrisses ermöglicht ^[134].

$$\delta_{KR} = G_{1c} / \sigma_M \quad (5.25)$$

Hierbei ist δ_{KR} die laterale Katastrophalrissdimension, G_{1c} die kritische Energiefreisetzungsrate und σ_M die Streckspannung. Die berechnete Größenordnung des Risses liegt bei 2,71 µm und steht somit in kongruentem Verhältnis zu den aus Abbildung 101 taxierten Dimensionen. Mit einem maximalen Partikeldurchmesser von 500 nm vermag folglich die CP-Si-Bd Füllstofffraktion gegenüber Katastrophalrissen keine *crack pinning* Interventionen zu bewirken. Die in Abbildung 100 ermittelten Observationen offenbaren jedoch die Präsenz von Sekundärrissen, welche - jenseits des Katastrophalrisses - in turbulenter Weise durch das Polymer propagieren. Diese in ihren Dimensionen signifikant kleineren Sekundärrisse besitzen gegenüber den Partikel komparablere Größenordnungen, weshalb in diesem Falle die Möglichkeit einer partikelinduzierten *crack pinning* Intervention durchaus gegeben ist. Nachfolgend illustriert Abbildung 102 die mittels TEM-Aufnahmen offenbarten intrinsischen Gegebenheiten des behandelten Probekörpers



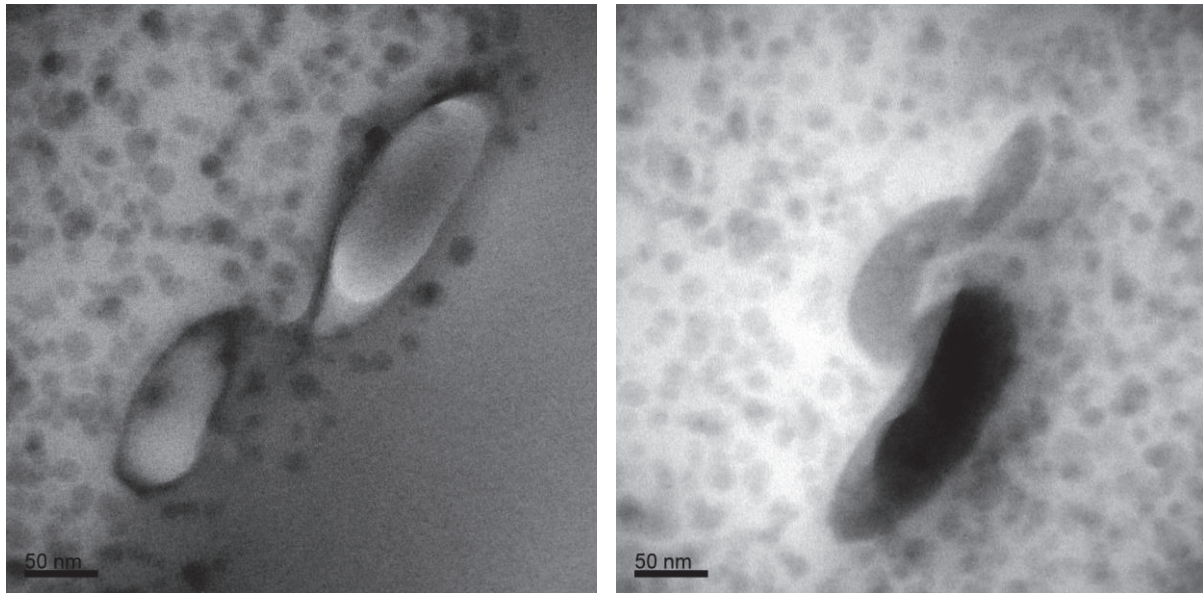


Abbildung 102: TEM-Aufnahmen einer horizontal betrachteten Bruchfläche eines BFDGE-MHHPA Systems mit 10 Gew.-% an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) und 5 Gew.-% an CP-Si-Bd. In chronologischer Reihenfolge von oben links bis unten rechts (a) – (h).

In markanter Weise zeichnet sich bei Betrachtung von (a) und (b) die horizontal verlaufende Bruchfläche ab, wobei in lokaler Peripherie zu dieser die inkorporierten anorganischen als auch organischen Füllstoffe in orthogonaler Richtung zur Bruchfläche gestreckt vorliegen, da es sich bei dem zu analysierenden Objekt um einen Schulterstab handelt. Ein formidabler Umstand bildet die Tatsache, dass selbst die jenseits der Rissfront lokalisierten Partikel deformiert vorliegen, wobei dies nur die organischen Partikel betrifft. Die offenbar extensiven intramateriellen Spannungszustände vermögen gleichmäßig durch die polymere Matrix zu dissipieren. Sobald diese auf ein organisches Partikel treffen, führt dessen duktile Physis zu dessen Deformation, wodurch die dissipierte Bruchenergie durch plastische Deformationsarbeit inkorporiert wird. Kohärenter Weise liegt die Majorität der Kausalität der Zugbruchdehnungskomparation in den iterativen Deformationskontributionen der organischen Partikel. Bei Betrachtung der Illustrationen (a) und (e) sind direkt an der Rissfront lokalisierte CP-Si-Bd Partikel detektierbar, welche sowohl gestreckt als auch zerrissen vorliegen. Die Ruptur eines Partikels bedingt jedoch einen inkrementellen Energieeintrag, wodurch die bruchmechanische Resilienz des gesamten Polymers einer Transgression unterliegt. Abbildung 102 (c) bzw. (d) legen intramaterielle Gegebenheiten jenseits der Bruchfläche dar, wobei neben Partikeldeformationen ebenso partikelintrinsisches Scherfließen zu vernehmen ist. Während die dunkleren das Partikel umgebenden Konturen eine noch vorhandene Matrix-Füllstoff Konnektivität fundieren und folglich *debonding* Phänomene disqualifizieren, deuten die partikelintrinsischen Areale helleren Kontrasts auf eine Orientierung der Makromolekülketten hin. In exzeptionell eklatanter Weise vermag Illustration (g) diesen Umstand wiederzugeben, da neben der merklich adäquaten Matrix-Füllstoff Anbindung die Orientierung der Molekülketten eine Regression der Partikelmaterieldichte forciert. Dieses Faktum inhibiert das Fehlstellenwachstum innerhalb des Polymers. Stattdessen vermag sich die dissipierte Bruchenergie in den Arealen zu akkumulieren, in denen organische Partikel zugegen sind, wodurch *debonding* Phänomene der anorganischen Partikel disqualifiziert werden können und diese folglich unbelastete Matrix-Füllstoff Anbindungen in signifikanten Ausmaßen aufweisen^[224].

Eine Substantiierung erfährt dieser Umstand durch die Tatsache, dass die anorganischen Partikel, welche sich in lokaler Peripherie zu den zerrissenen organischen Partikel befinden, ihre ursprüngliche, sphärische Form aufweisen. Demnach bildet die Inklusion einer positiven Interferenz zwischen beiden Füllstofffraktionen eine kohärente Konsequenz, da die Dissipation der Bruchenergie weder auf die Anbindung, Orientierung noch Gestalt der Partikel negative Auswirkungen ausübt. Abbildung 102 (f) und (h) illustrieren jenseits der Bruchfläche lokalisierte, zerrissene organische CP-Si-Bd Partikel. Offenbar kommt es intermateriell ebenso zur Dissipation der diffundierenden Bruchenergie durch Rupturen der Partikel. Jedoch vermögen negative Konsequenzen durch Inhomogenitäten des Fehlstellenwachstums nicht zu emergieren, da trotz erfolgter Ruptur kein *plastic void growth* zu vernehmen ist.

In Prognose auf die Erosionsresistenz führt die Präsenz organischer Füllstoffe zu durchaus praktikablen Konsequenzen, da diese durch deren bruchmechanische Mechanismen die Majorität der Energie dissipieren, wohingegen die simultan inkorporierten anorganischen Partikel untangiert vorliegen.

5.2.9 Erosionsresistenzen

Das fundamentalste und gravierendste Erfordernis sämtlicher Füllstoffe, welche zur Generierung eines Hochspannungsisolatorpolymersystems eingesetzt werden, ist deren Resistenz gegenüber elektrisch induzierten Materialdegradationen. Eine Ausnutzungssteigerung bestehender stromerzeugender Anlagen ohne deren konstruktive Manipulation, ist lediglich durch die Entwicklung innovativer und effizienter Isolationen möglich. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist eine absolute Prävention des elektrischen Durchschlags eines Polymers nicht realisierbar, wohingegen das chronometrische Intervall bis zu diesem, durch Inkorporation adäquater Füllstoffe, prolongiert werden kann. Um eine gezielte Konfektionierung nanopartikulär beaufschlagter polymerer Hochspannungsisolatoren zu ermöglichen, ist eine akribische Eruierung der elektrisch induzierten Materialdegradation vonnöten. Die gezielte Selektierung erosionsinhibierender Füllstoffe erscheint lediglich dann möglich, wenn der Armierungsmechanismus der inkorporierten Partikel vollständig dekuviert ist. Auf Basis der daraus resultierenden Befunde eröffnet sich die Möglichkeit polymere Hochspannungsisolatoren durch Füllstoffe zu novellieren bzw. optimieren, wodurch eine Komparation der Reliabilität stromerzeugender Anlagen möglich erscheint.

Abbildung 103 illustriert zu diesem Zwecke die Erosionstiefen bzw. Erosionsvolumina eines BFDGE-MHHPA Systems, welches mit differenten Gewichtsanteilen an divergenten anorganischen Füllstoffen beaufschlagt wurde. Bei obskurer Observation ist bezüglich beider Parameter für alle Partikelfraktionen eine saliente Regression detektierbar. Sämtliche Füllstofffraktionen verursachen bei bereits marginalen Gewichtsanteilen eine Erosionsresistenzkomparation von eklatantem Ausmaß, wobei sich die grafischen Verläufe der Erosionstiefen ab einem Füllstoffanteil von 5 Gew.-% diversifizieren. Während die Beträge der Erosionstiefen des mit Aluminiumoxidpartikel gefüllten Polymers fluktuieren bzw. inkrementelle Gewichtsanteile sogar einen abträglichen Einfluss auf die Erosionsresistenz implizieren, ist dies bei den Siliziumdioxidsystemen der konträre Fall.

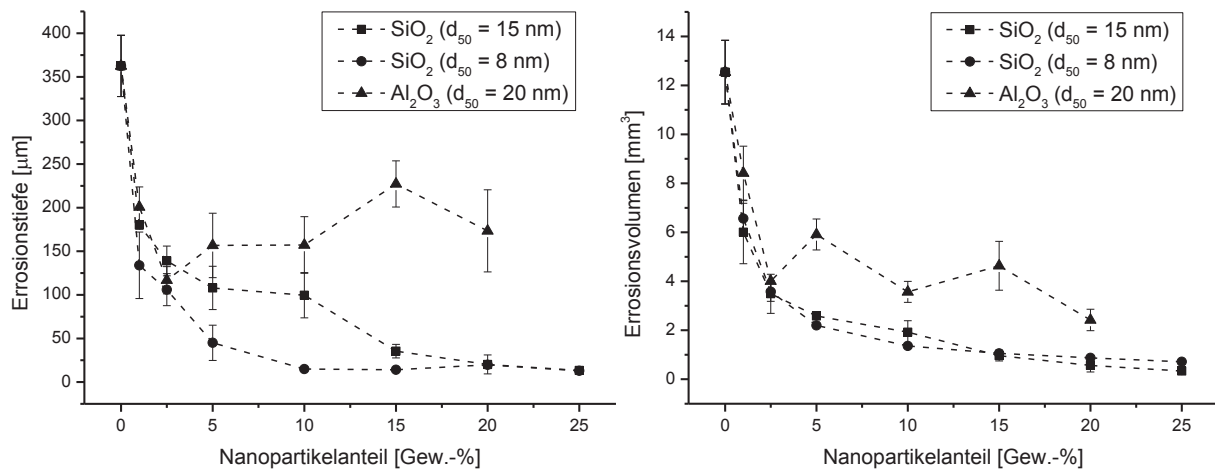


Abbildung 103: Erosionstiefen (links) und Erosionsvolumina (rechts) eines BFDGE-MHHPA Systems, gefüllt mit differenten Gewichtsanteilen an divergenten anorganischen Füllstoffen.

Insbesondere die kleineren Siliziumdioxidpartikel induzieren die signifikanteste Komparation der Erosionsresistenz, wohingegen die grafischen Verläufe beider Siliziumdioxidsysteme bei höheren Füllgraden koinzidieren und stagnieren.

Eine annähernd identische Situation ergibt sich bei der Reflexion der Erosionsvolumina (Abbildung 103, rechts), wobei die Disparitäten bzw. Expressionen marginalere Ausmaße aufweisen. In kongruenter Weise kommt es bei Inkorporation inkrementeller Anteile an Aluminiumoxidpartikel zur Fluktuation der Datenpunkte bzw. offenbaren höhere Füllgrade eine auf das Erosionsvolumen abträgliche Funktion. Die Kausalität dieser Gegebenheiten liegt in dem Dispersionsvermögen des Füllstoffs. So kommt es bei höheren Füllgraden an Aluminiumoxid zur Agglomeratbildung, wobei Areale an polymerer Matrix in gänzlich ungefüllter Weise vorliegen. Eine nanopartikelinduzierte Intervention respektive Inhibierung einer propagierenden Teilentladung kann in diesen Arealen disqualifiziert werden. Ein desinhibierender Erosionseinfluss der geringeren Quervernetzungsichte des Polymers aufgrund der apart fungierenden Oberflächenmodifikation der Aluminiumoxidpartikel gilt als ungewiss und soll im Folgenden einer akkurateren Evaluierung unterzogen werden. Kohärenter Weise bewirken die kleineren Analoge der Siliziumdioxidfüllstoffe die exzeptionellste Regression der Erosionstiefen als auch der Erosionsvolumina, da der interpartikuläre Abstand am marginalsten ist. In Anlehnung an das Passivierungsmodell ist diese Füllstofffraktion folglich befähigt eine das Polymer passivierende Schicht aus nanopartikelärem Füllstoff zügiger auszubilden, wodurch die erosionsinduzierte Materialdegradation in bereits früheren Stadien pariert wird. Da beide Siliziumdioxidfüllstoffe eine monodisperse Partikelverteilung selbst bei inkrementellen Füllstoffanteilen aufweisen, gilt die Ausbildung einer massiven und homogenen Passivierungsschicht als die kohärente Konsequenz. Die diskreten Disparitäten zwischen den jeweiligen Siliziumdioxidfüllstoffen können bei der Eventualität einer Interphasenpräsenz aufgrund der differenten Partikeldurchmesser erörtert werden, wobei identische Matrix-Füllstoff Interaktionen für beide Füllstofffraktionen gegeben sind, da ebenso kongruente Oberflächenmodifikationen vorherrschen. Das Ausmaß der Matrix-Füllstoff Interaktionen ist im Falle der kleineren Siliziumdioxidpartikel aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche deutlich ausgeprägter, wodurch bei bereits marginalen Füllgraden die Majorität des Polymervolumens durch Interphasen komponiert wird.

Die Präsenz einer Interphase kann nichtsdestotrotz exkludiert werden, da – in Anlehnung an das Rätzke-Modell – die maximalste Erosionsresistenz eines Polymers bereits bei marginalen Füllgraden emergieren sollte und im Zuge sukzessiv komparierter Füllstoffanteile eine Regression der erosionsinhibierenden Eigenschaften zu vernehmen sein müsste. Da es diesbezüglich um eine nicht zu fundierende Hypothese handelt, gilt ein differenter Mechanismus als wahrscheinlich.

In erster Instanz gilt es den Einfluss der makromolekularen Gegebenheiten des Polymers auf das Vermögen der Erosionsresistenz einer präziseren Evaluierung zu unterziehen. Sofern die marginaleren erosionsinhibierenden Eigenschaften der mit Aluminiumoxid beaufschlagten Systeme eine Konsequenz aus der geringeren Netzwerkdicke sind, sollten im Falle eines unterstöchiometrisch gehärteten, ungefüllten Polymers dieses ebenso geringere Erosionsresistenzen aufweisen, als bei stöchiometrischer Härtung, da diesfalls ein komparativere Quervernetzungsdicke vorherrscht. Abbildung 104 illustriert zu diesem Zwecke die Erosionstiefen als auch Erosionsvolumina eines Polymers mit divergenten Härtungsstöchiometrien.

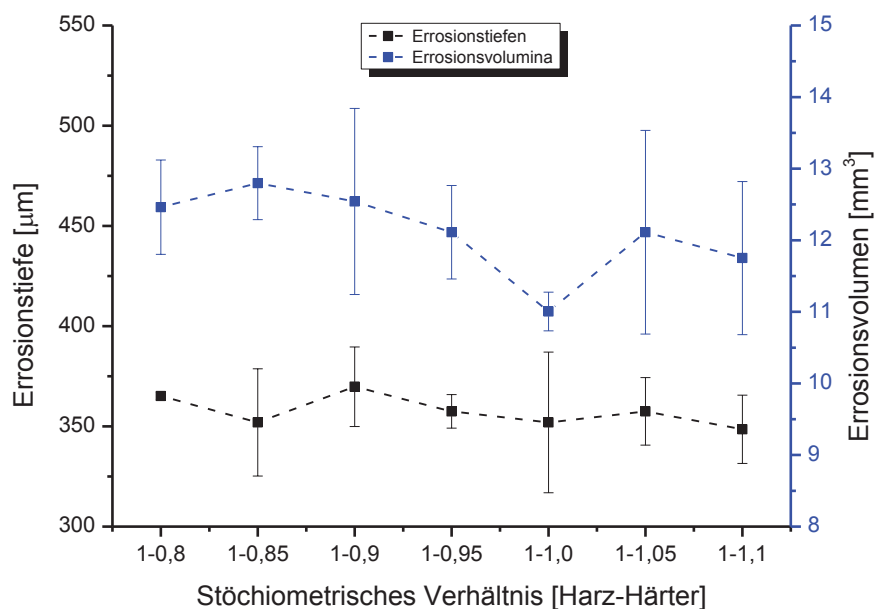


Abbildung 104: Erosionstiefen und Erosionsvolumina eines ungefüllten BFDGE-MHHPA Systems mit divergenten Härtungsstöchiometrien.

Eine Detektion korrespondierender Indizien bleibt bei Observation von Abbildung 104 aus. Eine dezente Regression der Erosionstiefen bzw. Erosionsvolumina kann im Zuge inkrementeller Härtermonomerenanteile vernommen werden, allerdings ist eine determinierte Substantiierung aufgrund der eklatanten Fluktuation der Datenpunkte nicht gegeben, weshalb der Einfluss der Vernetzungsdicke des Makromoleküls auf die erosionsinhibierenden Eigenschaften des Polymers als disqualifiziert gilt. Zur Rekognoszierung des Mechanismus' sollen folglich die topographischen Gegebenheiten der diversen Systeme observiert werden. Abbildung 105 gibt hierzu die dreidimensionalen Aufnahmen der erodierten Polymere wieder. Zur akkurateren Diskussion werden die differenten Erosionsbereiche in vier divergente Areale klassifiziert. Bereich 1 kennzeichnet das unerodierte, direkt unter der Elektrode befindliche Areal. Die maximale Materialdegradation erfolgt entsprechend im Bereich 2, in direkter Lokalität zum Zwickel der Elektrode, da hier eine immense Feldüberhöhung forciert wird. Bereich 3 kennzeichnet die Transition des Areals der maximalsten zum Areal der minimalsten Erosion. Im Bereich 4 ist eine unerodierte Polymeroberfläche zugegen.

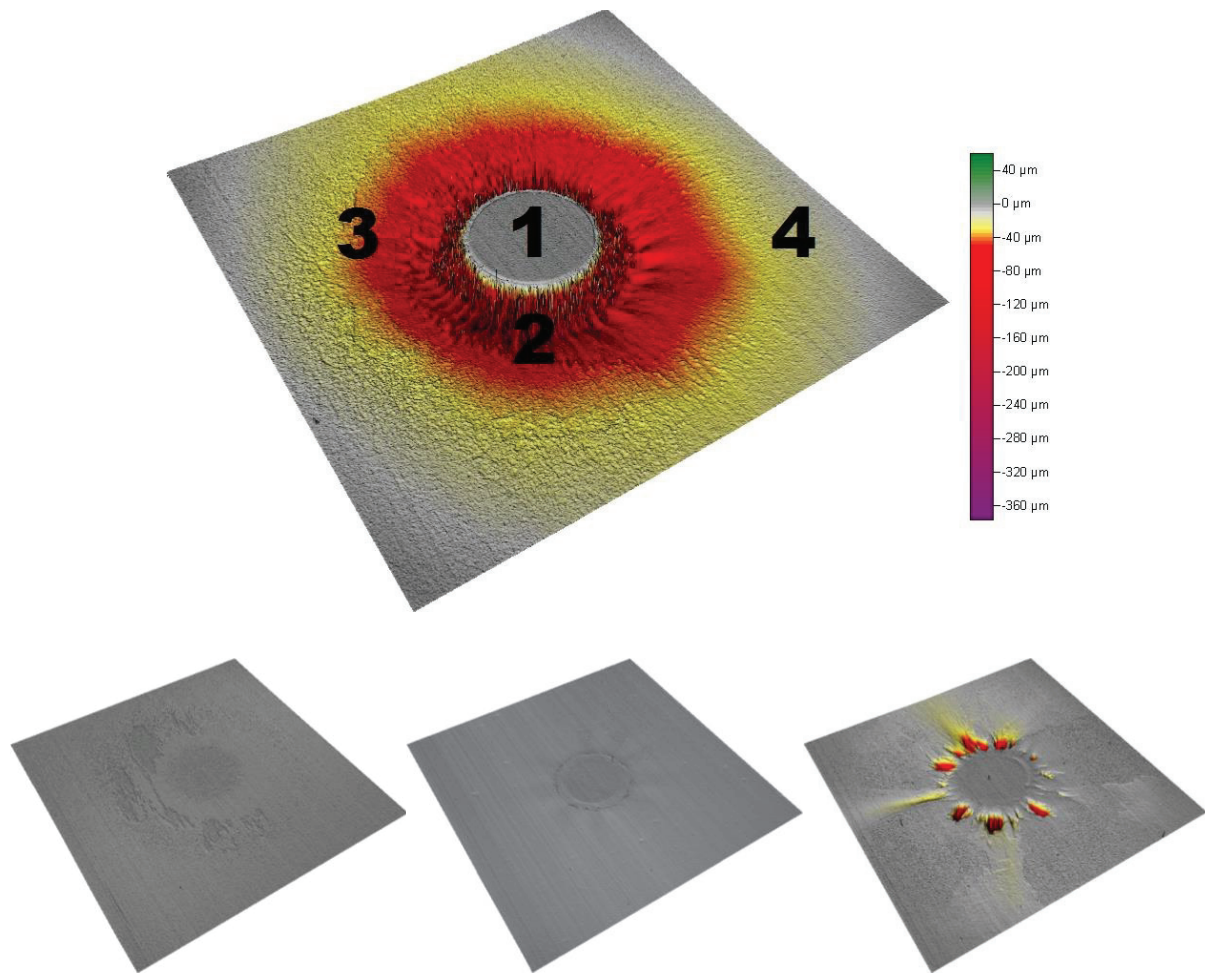
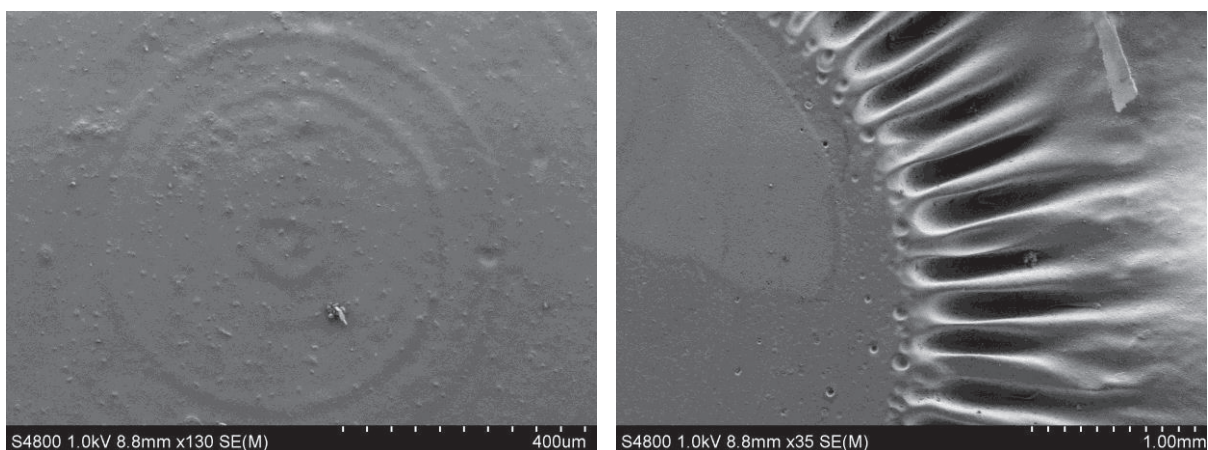


Abbildung 105: Dreidimensionale Lasertriangulationsaufnahmen eines ungefüllten (oben mittig), bzw. mit 25 Gew.-% an SiO_2 ($d_{50} = 8 \text{ nm}$) (unten links), 25 Gew.-% SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) (unten mittig) und 20 Gew.-% an Al_2O_3 (unten rechts) gefüllten BFDGE-MHHPA Systems.

Bezüglich der nanopartikulär induzierten Erosionsinhibierung ist für beide mit Siliziumdioxid beaufschlagten Systeme eine eklatant ausgeprägte Regression des erodierten Polymervolumens detektierbar, wohingegen das mit Aluminiumoxid gefüllte System an singulären Stellen in annähernd invariabler Erscheinung immense erosionsbedingte Materialdegradationen aufweist. Eine adäquatere Evaluierung ermöglichen die im Folgenden illustrierten REM Aufnahmen, welche die topographischen Gegebenheiten in akkuraterer Weise wiedergeben.



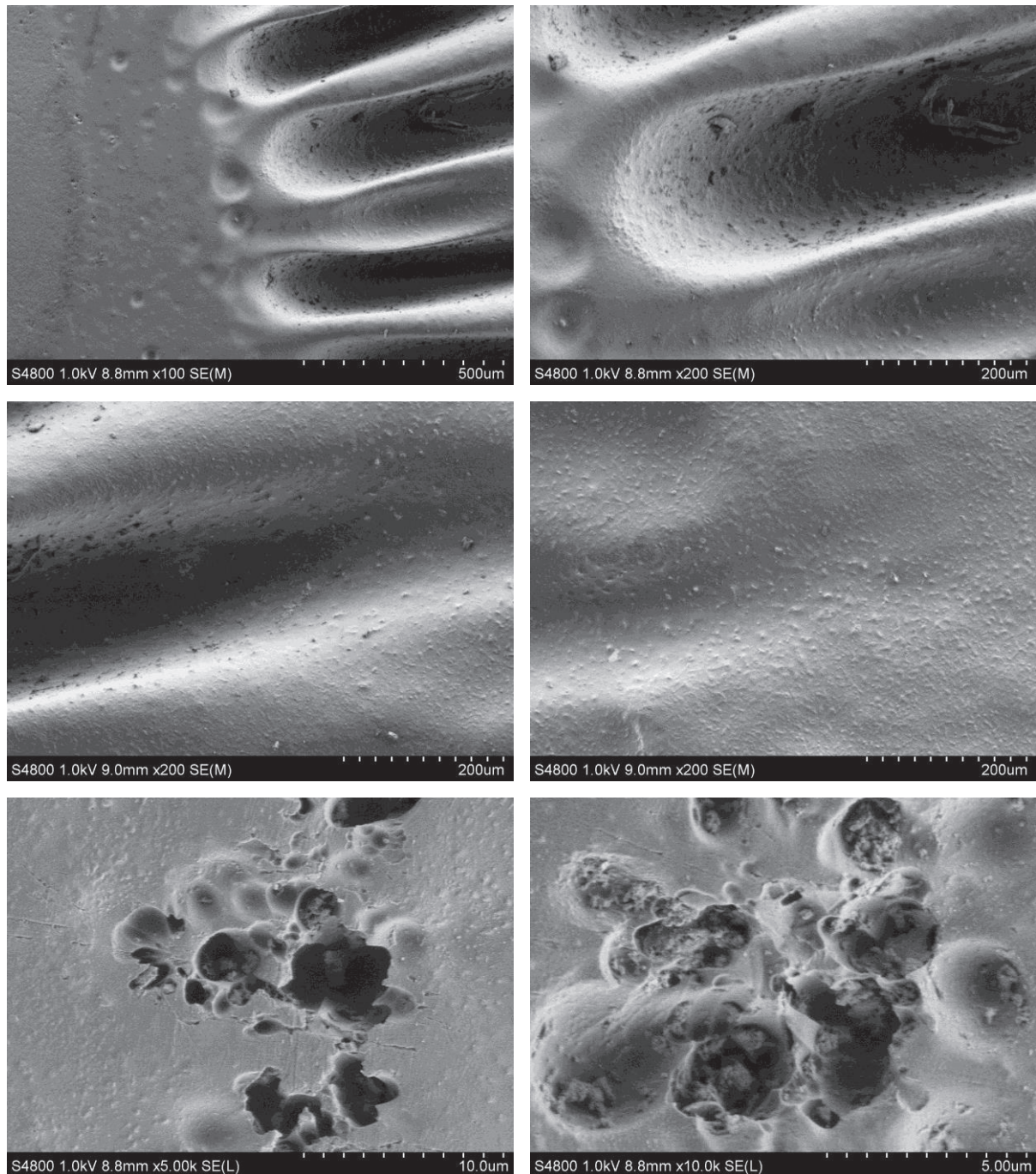


Abbildung 106: REM Aufnahmen eines ungefüllten, erodierten BFDGE-MHHPA Systems. In chronologischer Reihenfolge gilt der Übergang von Bereich 1 zu Bereich 4 von oben links bis unten rechts.

Bereich 1 (Abbildung 106, oben links) illustriert das direkt unter der Elektrode befindliche Areal, wobei die Prägung der Elektrode in undifferenzierter Weise vernommen werden kann. Bereich 2 offenbart das, im Areal der maximalen Materialdegradation, erodierte Polymervolumen, wobei dieses in Form von Vertiefungen und Kuhlen zutage tritt. Diese sich lateral erstreckenden Erosionskanäle zeigen einen perpetuierlichen Verlauf, wenngleich das Ausmaß der Materialdegradation bei Transition von Bereich 2 zu 3 deutlich marginaler ausfällt. Im Bereich 4 tritt eine annähernd planare bzw. unerodierte Polymeroberfläche zutage. Innerhalb dieses Areals lassen sich jedoch die maximalen Erosionstiefen detektieren, welche in Form von orthogonal zur Polymeroberfläche invadierenden Erosionskanälen emergieren (Abbildung 106 unten).

Die durch Abbildung 106 errungenen Erkenntnisse der topographischen Gegebenheiten eines ungefüllten Polymers sollen nun durch identische Aufnahmen eines mit 10 Gew.-% an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) gefüllten BFDGE-MHHPA System kollationiert werden, welche in Abbildung 107 wiedergegeben sind.

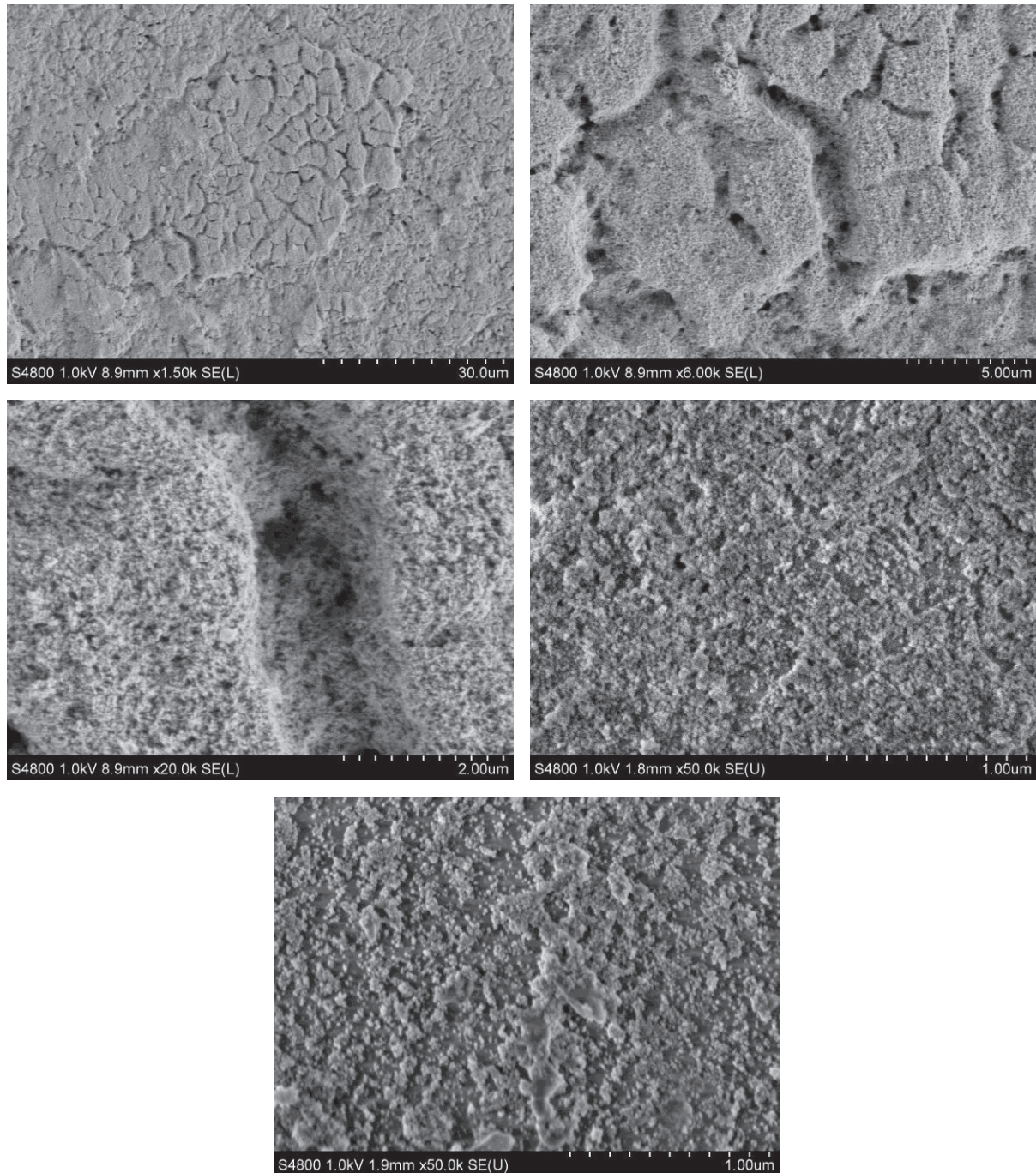


Abbildung 107: REM Aufnahmen eines mit 10 Gew.-% an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) gefüllten BFDGE-MHHPA Systems.

Das füllstoffbeaufschlagte, erodierte Polymer offenbart ein äußerst poröses Erscheinungsbild der topographischen Gegebenheiten. Die erosionsbedingten Vertiefungen in Bereich 2 können nicht detektiert werden. Bei größeren Auflösungen tritt stattdessen eine körnerartige Oberflächenstruktur zutage, welches die Impression hervorruft, als forcieren die emergierenden Teilentladungen eine Agglomerat- bzw. Aggregatbildung der freigelegten Nanopartikel.

Die in Abbildung 107 illustrierten REM Aufnahmen gleichen in prägnanter Weise dem Phänotyp der Passivierungsschicht. Um das Emergenzieren dieses Phänomens zu substantiieren bzw. disqualifizieren soll – in analoger Weise zu den bruchmechanischen Evaluierungen – eine horizontale Observation der erodierten Polymeroberfläche mittels TEM Aufnahmen fungieren.

Abbildung 108 gibt die Passivierungsschicht eines mit 10 Gew.-% an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) beaufschlagten Polymers in horizontaler Betrachtungsweise wieder.

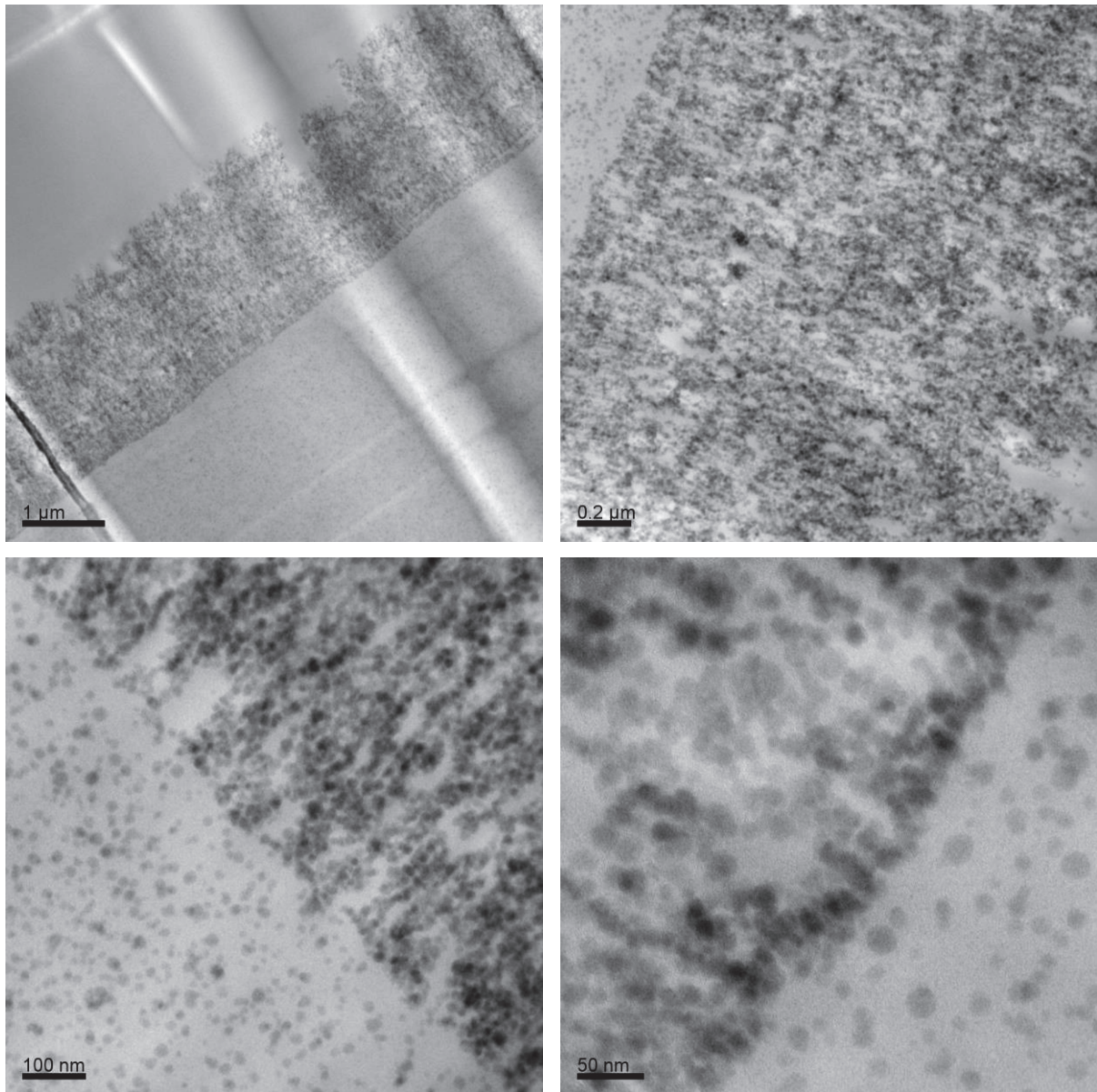


Abbildung 108: TEM Aufnahmen der Passivierungsschicht eines mit 10 Gew.-% an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) gefüllten BFDGE-MHHPA Systems. Oben links (a), oben rechts (b), unten links (c), unten rechts (d).

Abbildung 108 (a) illustriert die in vertikaler Richtung verlaufende Passivierungsschicht, wobei sich das ungefüllte respektive füllstoffbeaufschlagte Polymer (links oben bzw. rechts unten der Passivierungsschicht) in prägnanter Weise differenzieren lässt. Des Weiteren kann die laterale Dimension dieses Kompositums aus Nanopartikel auf 1,2 μm taxiert werden.

Bei Betrachtung der Illustration (b) offenbart sich die Magnitude der Akkumulation an nanopartikulärem Füllstoff in eklatantem Ausmaß, welche jedoch in ihrer Dichte fluktuiert. In Abbildung 108 (c) ist eine Art Transition zu vernehmen, ab welcher der standardmäßig monodisperse Füllstoff in exzeptioneller Weise agglomeriert vorliegt, jedoch simultan Kavitäten gravierender Größenordnungen zugegen sind. Bei Betrachtung von (d) offenbart sich das Faktum, dass eine Differenzierung inkohärenter Sphären anhand der Partikelkonturen nicht mehr gegeben ist. Diesbezüglich gilt die Kausalität einer Superpositionierung der Partikel als disqualifiziert, da die lateralen Dimensionen der analysierten TEM Schnitte 30 nm betragen, wohingegen die Partikel einen Medianwert von 15 nm besitzen. Folglich gilt die Inklusion der Präsenz von Füllstoffaggregaten als kohärent, welche durch intermaterielle Verbindungen konnektiert sind.

Generalisierend findet der Auftakt der Erosion durch Materialdegradation der polymeren Matrix statt, in Folge deren Verlaufs ein inkrementelles Quantum an Nanopartikel freigelegt wird. Ist eine vollständige Erosion der als Spacer fungierenden Makromoleküle zwischen benachbarten Partikel gegeben, so nimmt deren Distanz in infinitesimale Größenordnungen an. Erfolgt nun ein perpetuierlicher Energieeintrag durch emergierende Teilentladungen, so erweichen die Partikeloberflächen infolgedessen die Sphären fusionieren und in Form einer mechanisch resilienten und erosionsresistenten Passivierungsschicht zutage treten. Der Umstand der fusionierten Sphären erscheint kohärent, da – aufgrund der feldverdrängenden Eigenschaften durch deren Permittivitäten – anorganische Partikel die extremsten Feldbelastungen an ihrer Oberfläche erfahren. Die thermisch induzierte Kreation der fusionierten Sphären geht mit einer Regression der Oberflächenenergie der singulären Partikel einher, welches die Affinität zur Ausbildung solcher Aggregate substantiiert.

Abbildung 109 gibt TEM Aufnahmen der Passivierungsschicht eines mit 10 Gew.-% an SiO_2 ($d_{50} = 8$ nm) gefüllten Polymers wieder. Bei Observation von (a) bzw. (b) offenbart sich in erster Instanz eine in ihren lateralen Dimensionen eklatant kleinere und heterogenere Passivierungsschicht. Diese Gegebenheit kann nicht in isolierter Weise mit der Physis und Dimension des inkorporierten Füllstoffs in Beziehung gesetzt werden, da eine präzise Entnahme der zu evaluierenden Erosionsbereiche aufgrund der marginalen Größenordnungen der degradierten Areale nicht gegeben ist, zumal die Distanz zur Elektrode das Ausmaß der Erosion und den damit verbundenen elektrischen Materialbelastungen determiniert. Trotz der marginalen Dimensionen ist bei Betrachtung von (c) respektive (d) eine äußerst kompakte Passivierungsschicht zu vernehmen, wobei – in Kollation zum vorangegangenen erörterten Fall – der Kausalzusammenhang in zwei differenten Gegebenheiten der kleineren Siliziumdioxidanaloge liegt. Zum einen emergieren bei konsistentem Füllgrad immens marginalere interpartikuläre Distanzen, weshalb das chronometrische Intervall zur Ausbildung der Passivierungsschicht geringer ist. Des Weiteren weisen die Sphären dieser Partikelfraktion aufgrund ihrer kleineren Durchmesser korrespondierend größere Oberflächenenergien auf, wodurch eine komparativere Affinität zur Ausbildung der Schicht gegeben ist. Ebenso vermag eine emergierende Teilentladung ein inkrementelles Quantum an nanopartikulärem Füllstoff oberflächlich zu erweichen, womit konkomitierend eine Vielzahl an Partikel fusionierte Aggregate ausbilden. Aufgrund der Massivität der Passivierungsschicht ist diese, trotz marginaleren lateralen Dimensionen, befähigt als Protektion gegenüber dem darunter lokalisierten Polymer zu fungieren.

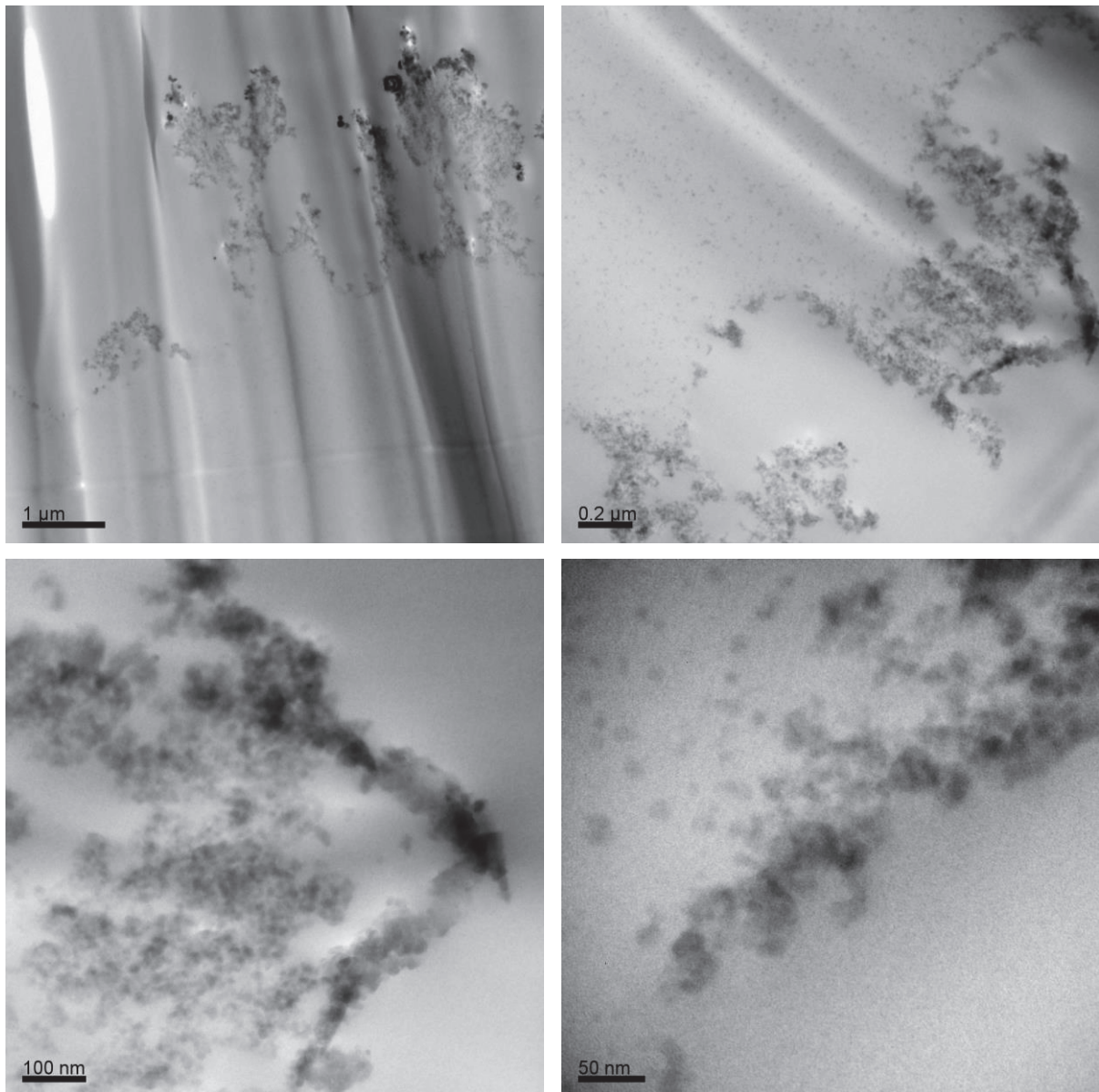


Abbildung 109: TEM Aufnahmen der Passivierungsschicht eines mit 10 Gew.-% an SiO_2 ($d_{50} = 8 \text{ nm}$) gefüllten BFDGE-MHHPA Systems. Oben links (a), oben rechts (b), unten links (c), unten rechts (d).

Nachfolgend illustriert Abbildung 110 die Passivierungsschicht eines mit 10 Gew.-% an Al_2O_3 beaufschlagten Polymers. Bei Observation von (a) bzw. (b) ist eine, dem vorangegangenen Fall, kongruente Schicht zu vernehmen, welche ebenso marginale laterale Dimensionen aufweist. Jedoch scheint die aus Aluminiumoxidpartikel bestehende Passivierungsschicht immens poröser, da (c) ein eklatantes Ausmaß an Kavitäten offenbart. Des Weiteren lässt sich bei Betrachtung von (d) ein enormes Quantum an Sphären durch deren Füllstoffkonturen differenzieren. Offenbar bildet diese Partikelfraktion fusionierte Aggregate in äußerst limitierter Magnitude. Dieser Umstand steht in einem signifikant konträrem Verhältnis zu den beiden Siliziumdioxidfraktionen, substantiiert jedoch die inferioren Erosionsresistenzen der mit Aluminiumoxid beaufschlagten Polymersysteme. Aufgrund der höheren Ionenladungen der polaren Spezies des Aluminiumoxidkristallgitters, ist dieses folglich enorm resilienter als jenes der Siliziumdioxidpartikel. Entsprechend ist ein inkrementeller Energieeintrag durch emergierende Teilentladungen vonnöten, um die Partikeloberfläche zu erweichen, so dass eine Befähigung zur Ausbildung der Fusionsaggregate gegeben ist.

Folglich ist eine prägnant porösere bzw. heterogenere Passivierungsschicht detektierbar, welche dem theoretischen Standardmodell des banalen Gefüges von inkohärenten Sphären gleicht.

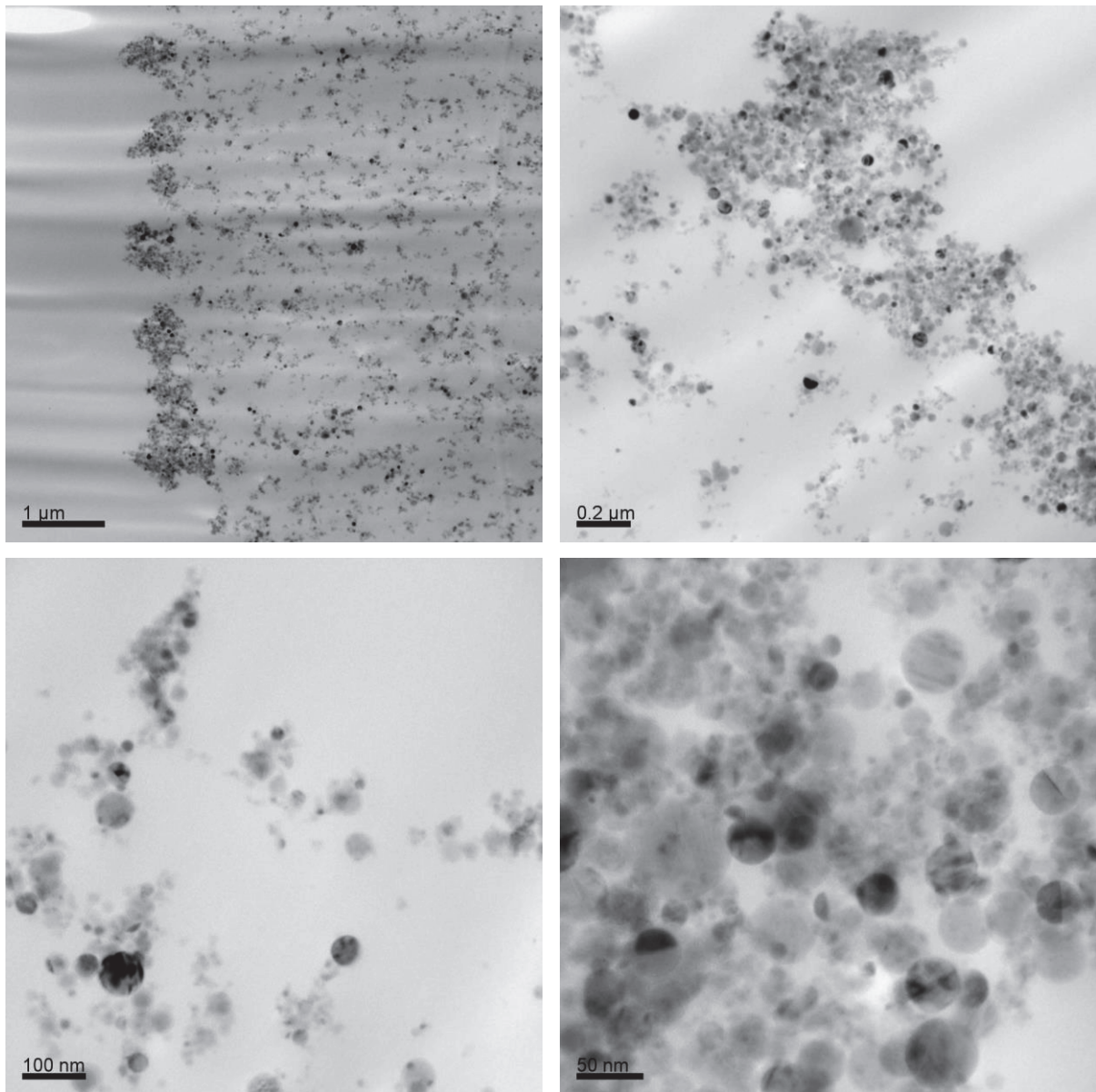


Abbildung 110: TEM Aufnahmen der Passivierungsschicht eines mit 10 Gew.-% an Al_2O_3 gefüllten BFDGE-MHHPA Systems.
Oben links (a), oben rechts (b), unten links (c), unten rechts (d).

Zur vervollständigten Rekognoszierung des Mechanismus' der Ausbildung der Passivierungsschicht soll Abbildung 111 fungieren, welche den chronometrischen Verlauf der Erosionstiefe bzw. des Erosionsvolumens illustriert. Für beide Parameter ist folglich ein fraktaler Verlauf detektierbar, wobei in spezifischen Verlaufssegmenten eine annähernd lineare Transgression zugegen ist. Ein Charakteristikum der Transitionen zwischen den jeweiligen linearen Segmenten ist das unstete Inkrement, besonders zwischen dem 2. und 3. bzw. 5. und 6. Datenpunkt des Erosionsvolumens. Offensichtlich fluktuert die erosionsinhibierende Effizienz der Passivierungsschicht, zumal im observierten Skopus weder eine Stagnation noch ein asymptotischer Verlauf der Erosionstiefen bzw. Erosionsvolumina detektierbar erscheint. Abbildung 112 vermag diesbezüglich die Kausalität dieses Umstandes zu offenbaren.

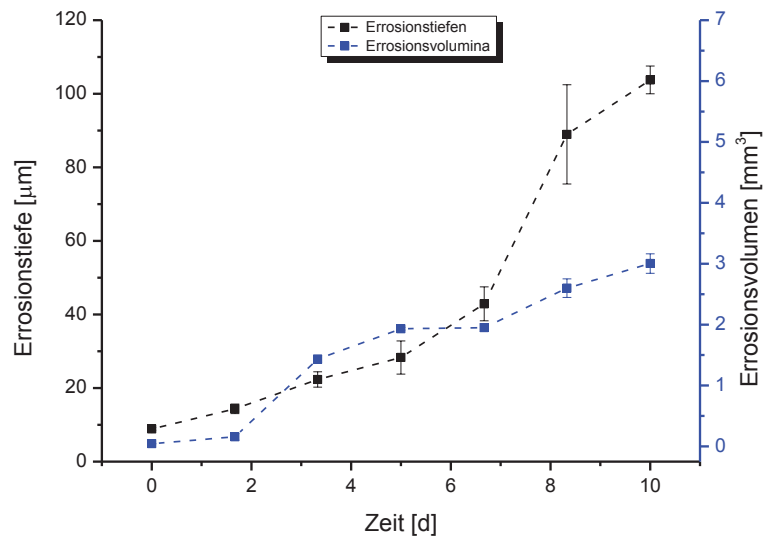


Abbildung 111: Chronometrischer Verlauf der Erosionstiefe bzw. des Erosionsvolumens eines mit 10 Gew.-% an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) beaufschlagten BFDGE-MHHPA Systems.

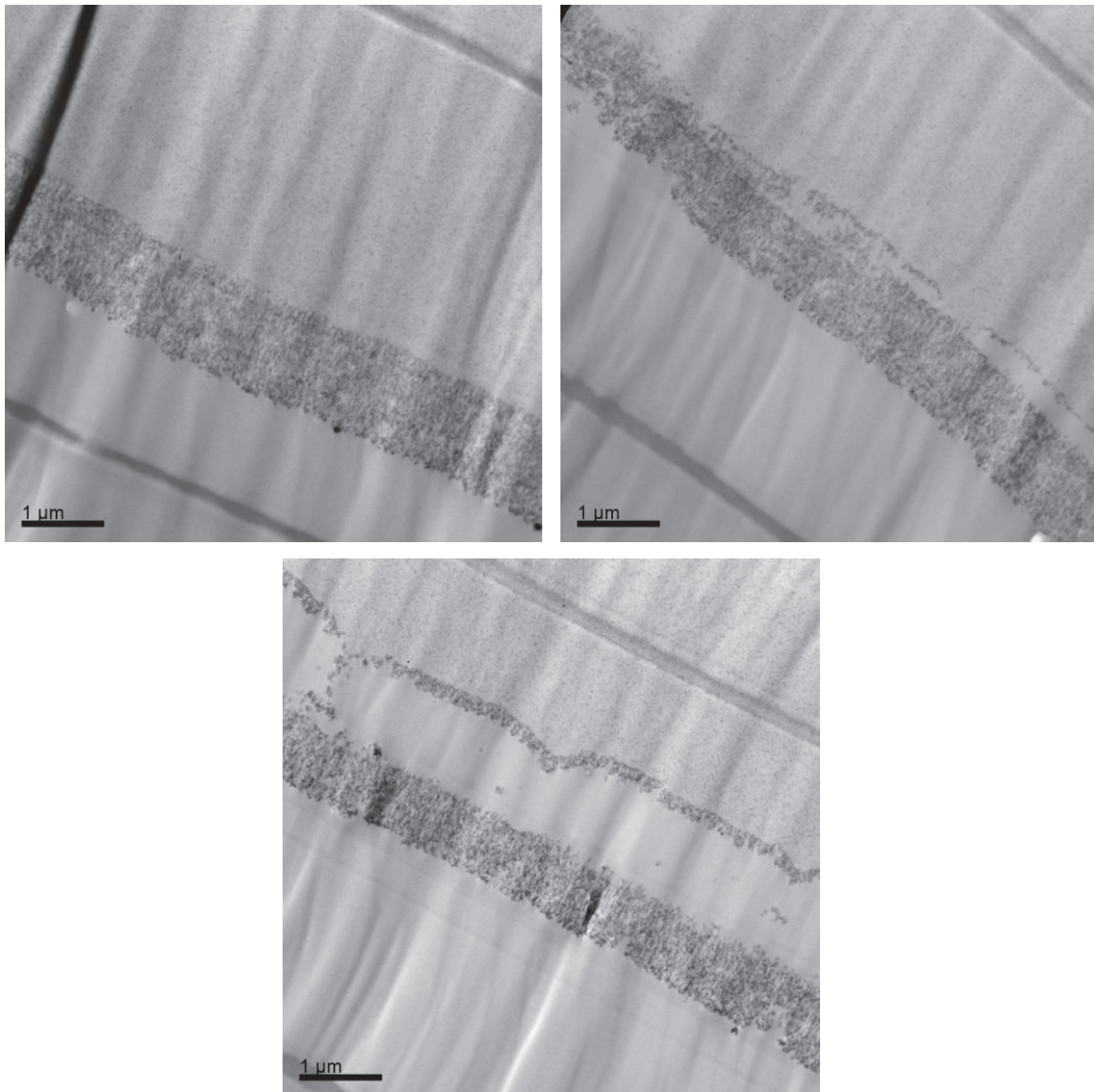


Abbildung 112: Fragmentierung der Passivierungsschicht eines mit 10 Gew.-% an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) beaufschlagten Polymers im chronometrischen Verlauf.

Aus Abbildung 112 geht hervor, dass die in der Passivierungsschicht lokalisierten Kavitäten als Defekte fungieren. Die Komposition dieser Areale besteht aus ungefüllter polymerer Matrix, weshalb diese inferiore Erosionsresistenzen bzw. mechanische Resilienzen aufweist. Trifft eine emergierende Teilentladung auf diese Defekte, so führt dies zum intrinsischen Konnektivitätsverlust der Passivierungsschicht, infolgedessen ein Wachstums der Defektstelle resultiert. Propagiert diese in Richtung des unerodierten Polymers, so kommt es zu einer Kompletttraktur der Passivierungsschicht, worauf diese – aufgrund des Adhäsionsverlusts – in fragmentarischer Weise die darunter liegende Matrix überlagert. Der Einfluss der Teilentladungen forciert das Polymer folglich zur iterativen Ausbildung der Passivierungsschicht. Dieser Umstand soll im Folgenden zur Rekognoszierung der aufgezeigten Erosionsresistenzen eines bi-modal gefüllten Polymersystems fungieren. Abbildung 113 illustriert hierzu die Erosionstiefen bzw. Erosionsvolumina.

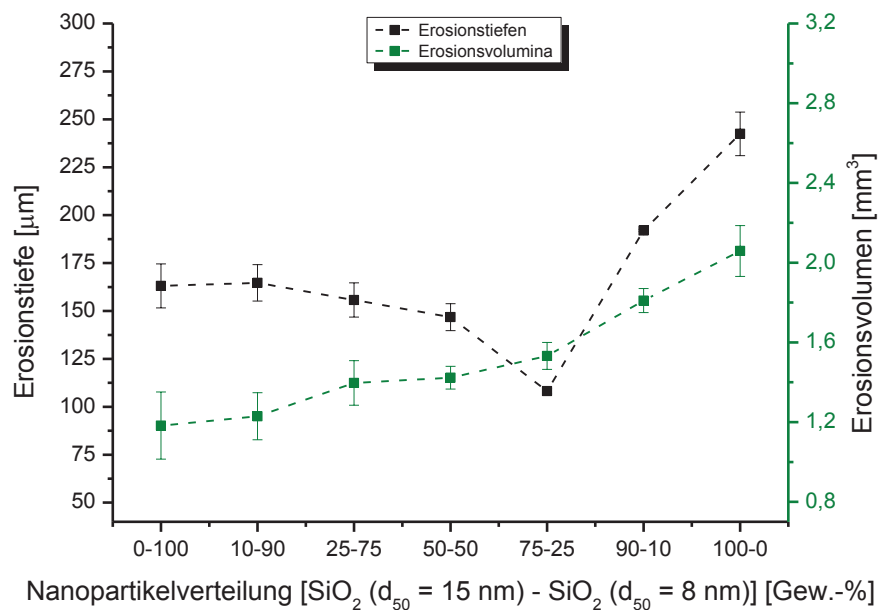


Abbildung 113: Erosionstiefen bzw. Erosionsvolumina eines bi-modal gefüllten BFDGE-MHHPA Systems (10 Gew.-%).

Aus Abbildung 113 geht eine lineare Transgression des Erosionsvolumens hervor, wobei die terminalen Datenpunkte typische Endwerte der jeweils monomodal gefüllten Polymersysteme aufzeigen. Der grafische Verlauf der Erosionstiefen stellt sich als signifikanter dar. Bis zum Partikelverhältnis des maximalen Packungskoeffizienten ist eine annähernd stetige Regression der Erosionstiefen zu vernehmen, wobei das Minimum bei besagter Komposition emergiert, gefolgt von einer unstetigen Transgression. Offensichtlich ist die Präsenz einer effizienten Passivierungsschicht beim Verhältnis des maximalen Packungskoeffizienten gegeben. Abbildung 114 illustriert zum Zwecke der akkurateren Evaluierung die Passivierungsschicht eines bi-modal gefüllten BFDGE-MHHPA Systems. Bereits bei Observation von (a) ist eine in ihren lateralen Dimensionen immense Passivierungsschicht von annähernd 3 µm detektierbar. Ein noveller Phänotyp sind die schlierenartigen Fragmente, welche im Bereich der Transition vom füllstoffbeaufschlagten hin zum ungefüllten Polymer zu vernehmen sind. Abbildung (b) und (d) offenbaren die Präsenz einer extraordinären Schicht mit lateralen Ausmaßen von 200 – 300 nm. Die Dimensionen der in dieser Schicht lokalisierten Fusionsaggregate sind von prägnant größerem Ausmaß als jene in der Standardpassivierungsschicht.

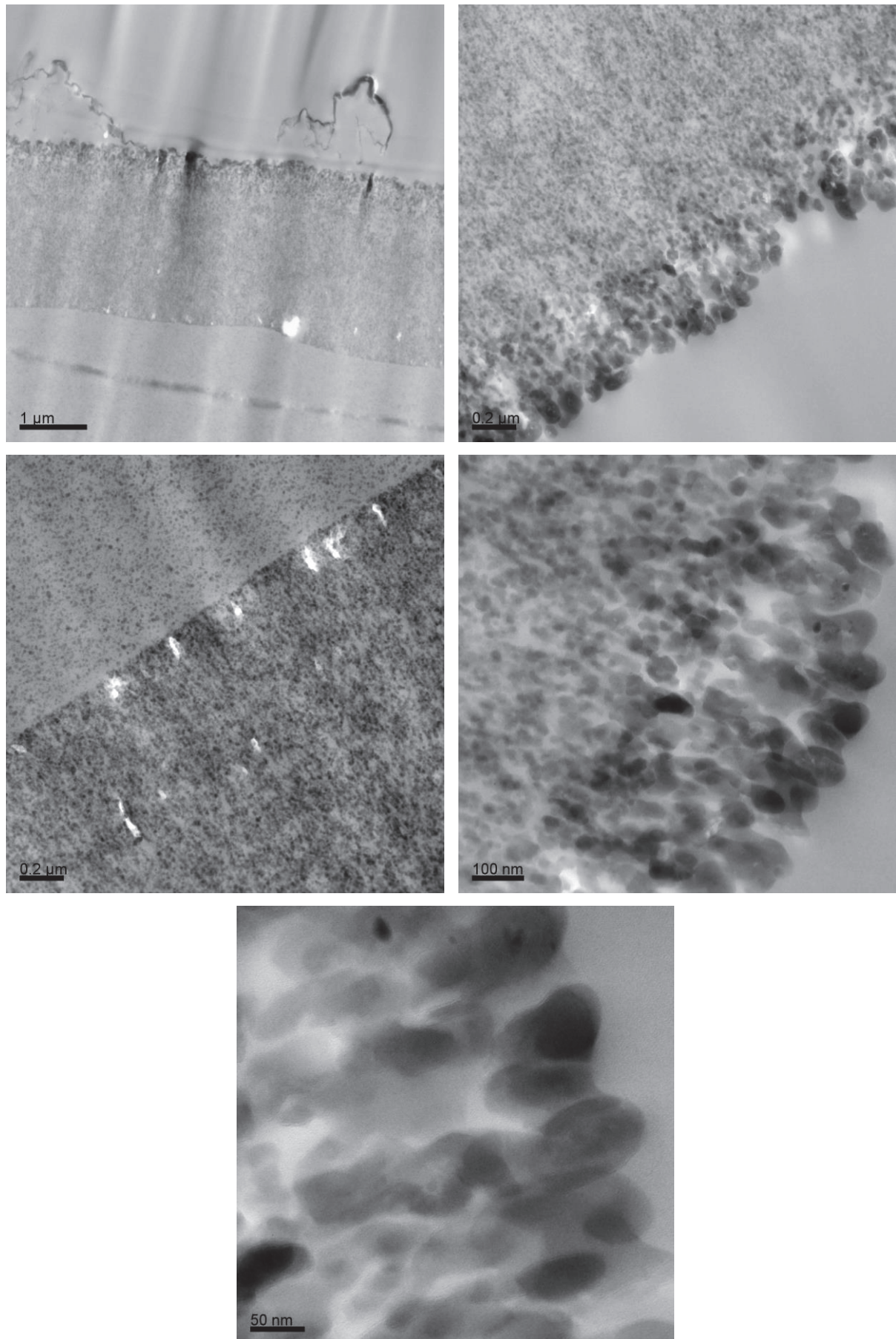


Abbildung 114: Passivierungsschicht eines bi-modal gefüllten BFDGE-MHHPA bei maximalem Packungskoeffizienten. In chronometrischer Reihenfolge von oben links bis unten rechts (a) – (e).

Wenngleich in (c) sowohl Kavitäten als auch Inhomogenitäten der Passivierungsschicht zu vernehmen sind, ist ein enorm prägnanterer Übergang von monodisperser Partikeldistribution hin zu teilentladungsinduzierten Fusionsaggregaten gegeben. Bei Betrachtung von (e) ist eine immens kompakte Passivierungsschicht detektierbar, deren Kausalität in der Gegebenheit des maximalen Packungskoeffizienten liegt. Diese Observation fundiert die superiore Erosionsresistenz dieses Nanokomposits. Mikroskopisch betrachtet vermögen die kleineren Siliziumdioxidanaloge die interstitiellen Areale einzunehmen und folglich als Konnexion der größeren Partikel zu fungieren, wodurch es, aufgrund des marginaleren Anteils an als Obstruktion fungierenden Makromolekülen, zu einer beschleunigten Ausbildung der Passivierungsschicht kommt, welche zudem ein enorm kompakteres Erscheinungsbild aufweist. Die Detektion der in Abbildung 114 (a) illustrierten schlierenartigen Fragmente erfordert eine akkuratere Evaluierung dieses Phänotyps, wobei rekognosziert werden soll, ob es sich hierbei um Kontaminationen oder tatsächlich um Fragmente der Passivierungsschicht handelt. Anhand von EDX-Messungen sollen diese Fragmente hinsichtlich ihrer atomaren Komposition analysiert werden. Abbildung 115 gibt die zu analysierenden Areale wieder.

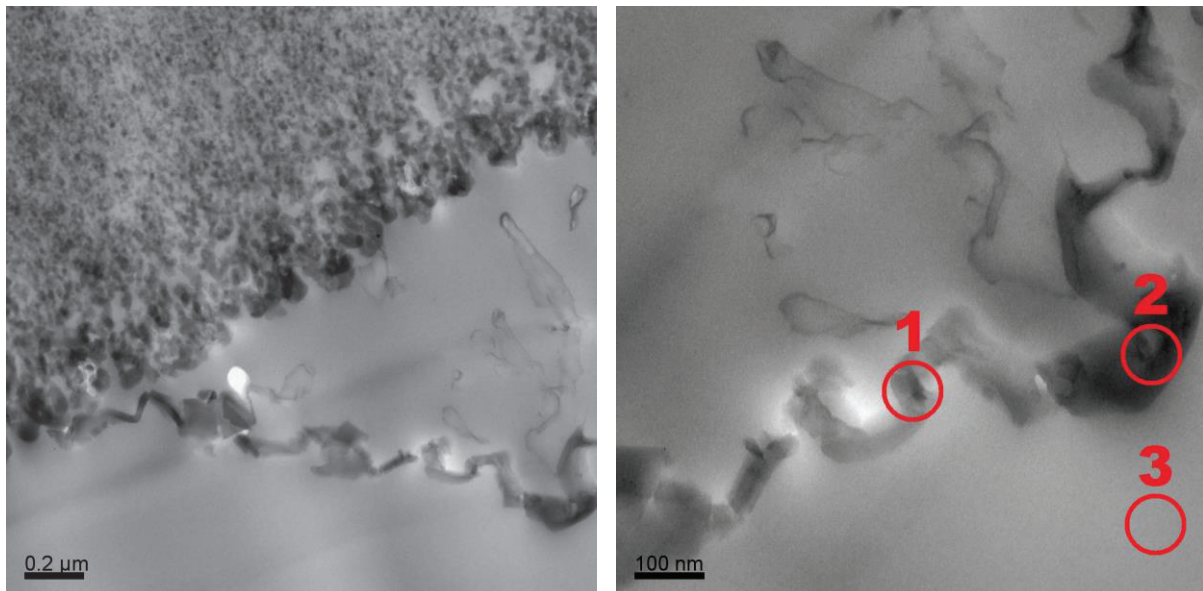


Abbildung 115: Passivierungsschicht eines bi-modal gefüllten BFDGE-MHHPA Systems bei maximalem Packungskoeffizienten (links) und rot eingekreiste zu analysierende Areale mittels EDX-Messungen.

Die in Tabelle 10 dargestellten, anhand EDX-Analyse ermittelten Elementanteile disqualifizieren die Präsenz sämtlicher in der Passivierungsschicht inkorporierter Kontaminationen. Aufgrund des umfangreichen Areals im Bereich 2 ist kohärenter Weise ein inkrementeller Sauerstoffanteil bzw. ein dekrementeller Kohlenstoffanteil detektierbar, da sich die Majorität dieses Areals aus fusionierten Siliziumdioxidaggregaten zusammensetzt. Diese exorbitant fusionierten Aggregate vermögen das darunter befindliche Polymer in extraordinärer Effizienz zu passivieren.

Tabelle 10: Mittels EDX-Analyse ermittelte Anteile an diversen Elementen.

Areal	Kohlenstoffanteil [%]	Sauerstoffanteil [%]	Siliziumanteil [%]
1	78,4	14,8	16,9
2	45,7	37,4	16,9
3	96,5	2,6	0

Die Exploration der Erosionsresistenzen eines Polymers, welches sowohl mit anorganischen als auch organischen Füllstoffen beaufschlagt vorliegt ist hinsichtlich der Evaluierung der Effizienz eines Hochspannungsisolatorpolymersystems von fundamentaler Bedeutung. Die zur Komparation der bruchmechanischen Resilienz essentiellen organischen Füllstoffe vermögen unter dem Einfluss eines extrinsischen elektrischen Feldes inferiore Erosionscharakteristika aufzuweisen. In exzeptioneller Weise kommt dieser Umstand bei simultaner Präsenz anorganischer Füllstoffe zu tragen. Aufgrund der höheren Permittivitäten der anorganischen Partikel und den damit verbundenen enormeren feldverdrängenden Eigenschaften, wird das elektrische Feld vom betrachteten Partikel in die polymere Peripherie verdrängt. Da dem Polymer gegenüber den dispergierten organischen Partikel ebenso höhere Permittivitäten innewohnen, erfährt das bereits verdrängte Feld eine Akkumulation in den vom organischen Füllstoff beanspruchten Arealen. Aufgrund der polymeren, organischen Physis vermögen diese Partikel unter Teilentladungsbeanspruchung erodiert zu werden und bewirken folglich keine erosionsinhibierenden Eigenschaften. Dieser Umstand erfährt jedoch eine extreme Akzentuierung bei simultaner Präsenz anorganischer Partikel, da diese die Majorität der elektrischen Feldbelastung in die Areale der organischen Partikel forcieren. Folglich ist es vonnöten einen Kompromiss zwischen erosionsinhibierenden anorganischen und bruchmechanisch resilienten organischen Partikel zu ergründen bzw. im opportunen Falle symbiotisch fungierende organische Partikel zu detektieren, welche beide Charakteristika aufweisen. Abbildung 116 illustriert die Erosionscharakteristika eines mit organischen Füllstoffen beaufschlagten Polymers.

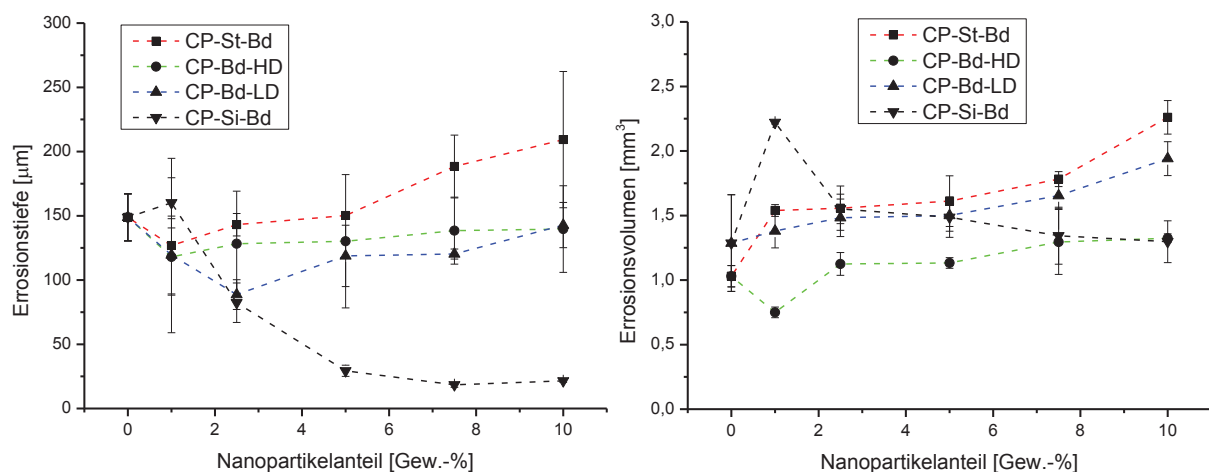


Abbildung 116: Erosionstiefen (links) und Erosionsvolumina (rechts) eines BFDGE-MHHPA Systems mit einem invariablen Gewichtsanteil von 10 % an SiO_2 ($d_{50} = 15 \text{ nm}$) und differenten Füllgraden an diversen organischen Partikel.

Bis auf eine singuläre Partikelfraktion sind bei Betrachtung der Erosionstiefen in Abbildung 116 neutrale bis hin zu abträglichen Erosionscharakteristika der organischen Füllstoffe zu beobachten. Die Inkorporation organischer Füllstoffe bzw. die Substitution an polymerer Matrix durch ebenso polymere Füllstoffe resultiert in invariablen Gegebenheiten, da sowohl das Polymer als auch die organischen Partikel unter Einfluss eines elektrischen Feldes einer Materialdegradation unterliegen. Die CP-Bd-HD Partikel verhalten sich bezüglich beider in Abbildung 116 illustrierten Parameter besonders inert, da aufgrund des hohen Ausmaßes an Makromolekülquervernetzungen diese im Hinblick auf die polymere Matrix kongruente Dissoziationsenergien aufweisen. Kohärenter Weise ist dies bei der CP-BD-LD Partikelfraktion der adverse Fall. Da die CP-St-Bd respektive CP-Si-Bd Partikel besonders abträgliche bzw. superiore Charakteristika aufzeigen, sollen nachfolgend TEM Aufnahmen zur Rekognoszierung der jeweiligen intramateriellen Umstände fungieren.

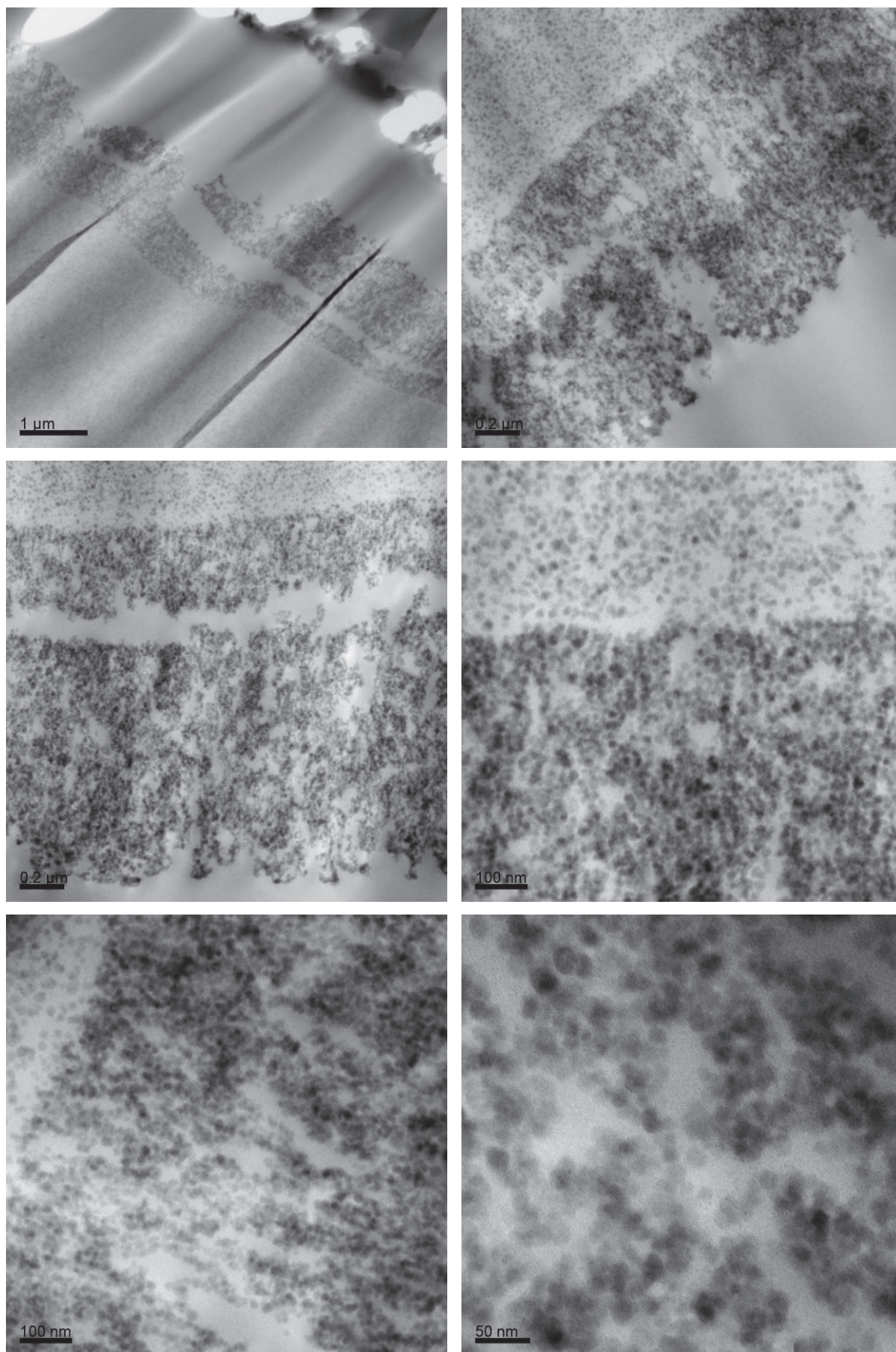


Abbildung 117: Passivierungsschicht eines BFDGE-MHHPA Systems mit 10 Gew.-% an SiO₂ ($d_{50} = 15$ nm) und 5 Gew.-% an CP-St-Bd. In chronometrischer Reihenfolge von oben links bis unten rechts (a) – (f).

Bei Observation von Abbildung 117 (a) ist in erster Instanz eine inferiore Adhäsion der Passivierungsschicht detektierbar, deren laterale Dimension auf 1,2 μm taxiert werden kann. In markanter Weise zeichnet sich in (b) eine signifikant poröse bzw. heterogene Passivierungsschicht ab, wobei ferner an der Transition zwischen monodisperser Partikelverteilung hin zu fusionierten Partikelaggregaten ein sich horizontal erstreckendes Areal helleren Kontrasts emergiert, dessen laterale Dimension auf 100 nm taxiert werden kann. Offensichtlich kommt es an dieser Transition zur Akkumulation des organischen Füllstoffs, wohingegen die anorganischen Partikel durch die teilentladungsinduzierten Fusionsprozesse in die Passivierungsschicht integriert werden. Entsprechend erscheint es kohärent, dass die organischen Partikel als Defektstellen fungieren und folglich abträgliche Eigenschaften bezüglich der mechanischen Resilienz bzw. den erosionsinhibierenden Charakteristika der Passivierungsschicht bewirken, da eine Komplettruptur dieser in (c) vernommen werden kann. Eine fundamentale Observation bei Betrachtung von (d) – (f) ist, dass die Passivierungsschicht einer immensen Intervention durch als Defektstellen fungierenden CP-St-Bd Partikel unterliegt. Die als Spacer fungierenden organischen Partikel restriktieren eine adäquate Konnexion der anorganischen Fusionsaggregate, weshalb eine teilentladungsinduzierte Degradation des organischen Füllstoffs vonnöten ist, um eine kompakte Passivierungsschicht zu ermöglichen. Sobald propagierende Teilentladungen auf ein organisches Partikel treffen und folglich dieses erodieren, erscheint jedoch eine Ruptur der Passivierungsschicht wahrscheinlicher, da die zur Konnexion essentiellen anorganischen Fusionsaggregate zu deren Ausbildung iterative Energieeinträge benötigen.

Abbildung 118 illustriert die Passivierungsschicht eines mit CP-Si-Bd gefüllten Polymers. Bereits bei Betrachtung von (a) ist eine kompaktere und homogenere Passivierungsschicht detektierbar, als jene des vorangegangenen Falles. Illustration (b) offenbart eine konsistente Passivierungsschicht, deren laterale Dimension auf 1 μm taxiert werden kann. Ferner ist an der Transition zwischen monodisperser Partikelverteilung hin zu fusionierten Partikelaggregaten keine Akkumulation der CP-Si-Bd Partikel detektierbar. Fundamentale Observationen ermöglichen die Illustrationen (c) bzw. (d). In prägnanter Weise zeichnen sich die organischen Partikel ab, welche in homogenem Gefüge in die Passivierungsschicht integriert sind. Besonders markant sind die Deformationen jener Partikel, welche einer iterativen Teilentladungsbeanspruchung unterlagen. Dabei offenbaren die Konturen bzw. Kontraste der Partikel elementare Erkenntnisse. Während das intrinsische Partikelmateriale, in Habitus eines Areals helleren Kontrasts, eine teilentladungsinduzierte Degradation des organischen Materialanteils substantiiert, offenbaren die dunkleren Konturen des Füllstoffs ein markantes Ausmaß an Fusionsprozessen, welche durch den anorganischen Materialanteil ermöglicht werden. Dreidimensional betrachtet erfährt der Füllstoff eine materialdegradierende Erosion, deren Ausmaß durch das fusionierende anorganische Material restriktiert wird. Trotz der erfolgten Erosion ist ein mechanisch resilientes Partikel weiterhin zugegen, weshalb die Präsenz sämtlicher Defektstellen durch erodierte organische Partikel disqualifiziert werden kann. Bei Betrachtung von (e) ist ein im Erosionsinitiierungsstadium illustriertes CP-Si-Bd Partikel zu vernehmen. Bereits bei anfänglich marginalen iterativen Energieeinträgen durch emergierende Teilentladungen offenbart sich ein formidables Ausmaß an Fusionsprozessen an der Transition zur Passivierungsschicht, welche synergistische Charakteristika zwischen den anorganischen und organischen Füllstoffen fundieren. In Illustration (f) ist zu vernehmen, dass die fusionierten Konturen des organischen Partikels ein immenses Quantum an anorganischen Fusionsaggregaten konnektiert, wodurch eine kompaktere Passivierungsschicht ermöglicht wird.

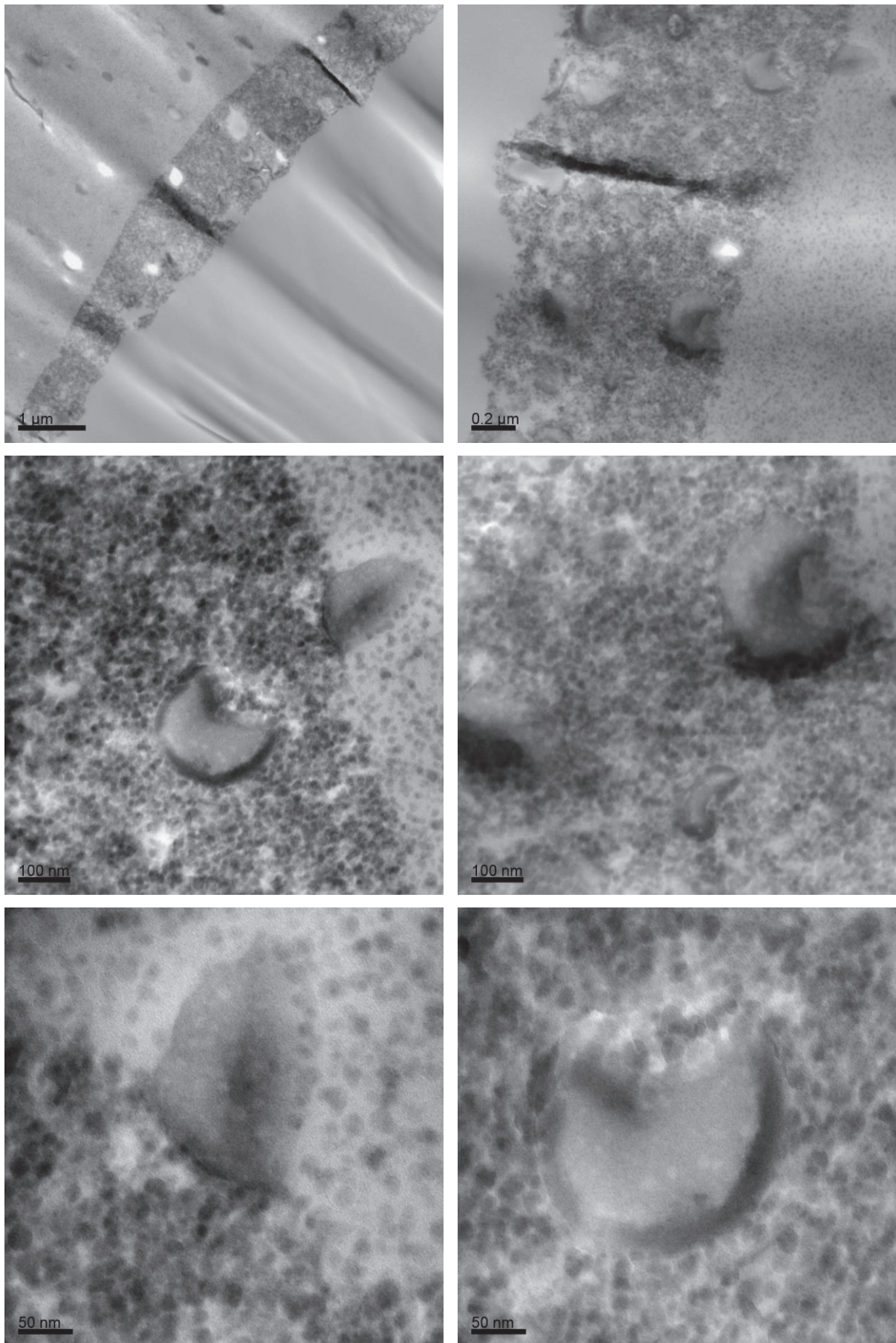


Abbildung 118: Passivierungsschicht eines BFDGE-MHHPA Systems mit 10 Gew.-% an SiO₂ ($d_{50} = 15$ nm) und 5 Gew.-% an CP-Si-Bd. In chronometrischer Reihenfolge von oben links bis unten rechts (a) – (f).

Aufgrund des anorganischen Materialanteils der CP-Si-Bd Partikel vermögen sich diese in synergistische Weise in die aus anorganischen Fusionsaggregaten zusammengesetzte Passivierungsschicht zu integrieren und folglich diese zu superioren Erosionscharakteristika zu befähigen. Während die Präsenz inkorporierter CP-St-Bd Partikel Defektstellen induziert, welche in iterativer Weise eine Ruptur der Passivierungsschicht forcieren, erfolgt durch die CP-Si-Bd Partikel eine ubiquitäre Konnexion dieser, wodurch in kohärenter Weise die dekrementellen Erosionstiefen dieser Füllstofffraktion in Abbildung 116 substantiiert werden.

5. Resümee und Ausblick

Aufgrund der sich potenzierenden Erdbevölkerung und der damit verbundenen stetig aszendierenden Nachfrage an elektrischer Energie resultiert eine fundamentale Prämisse diese in den benötigten Quantitäten zur Verfügung zu stellen. In eklatanter Weise erfährt dieses Axiom eine Akzentuierung durch die gegenwärtig rapide Progression elektrischer Medien und Technologien. Die Möglichkeit eine Ausnutzungssteigerung bestehender stromerzeugender Anlagen durch konstruktive Manipulation zu realisieren geht mit einem enormen Arbeitsaufwand einher, welcher zusätzlich die Eventualität unkalkulierbarer Risiken inkludiert. Diesbezüglich wohnt der intrinsischen Ausnutzungssteigerung durch Optimierung der strominduzierenden Komponenten ein progressives Potenzial inne. Für die Realisierung dieser Intention sind jedoch effiziente und innovative Hochspannungsisolatorpolymersysteme vonnöten, um einen störungsfreien und zugleich komparativen Betrieb der Aggregate zu gewährleisten. Der Einsatz des als Isolationskomponente fungierenden Glimmerpapiers, welches durch anhydridisch gehärtete Epoxidharzformulierungen auf den Konduktor fixiert wird, ist ein archaischer Prozess, welcher jedoch aufgrund der adäquaten Reliabilität und Leistung fortwährend Applikation findet. Für die Förderung bzw. Fabrikation der Glimmerplättchen ist ein zeit- und kostenintensiver Prozess vonnöten, wohingegen die Synthese und Inkorporation nanopartikulärer Füllstoffe durchweg trivial ist bzw. deren induzierte Armierungsphänomene seit längerem ubiquitär sind. Bei Inkorporation nanopartikulärer Füllstoffe in polymere Matrices, welche anschließend polymerisiert wurden, offenbarten die daraus resultierenden Nanokomposite insbesondere hinsichtlich der resultierenden Erosionsresistenzen die superioren Attribute dieser Füllstoffklasse. Aufgrund der äußerst kleinen Dimensionen unterliegen Nanopartikel quantenmechanischen Phänomenen und verfügen zudem über eine enorme katalytische Oberflächenaktivität gepaart mit einer ebenso immensen spezifischen Oberfläche, wodurch das daraus generierte Komposit bei bereits marginalen Füllgraden eklatant divergente Charakteristika darbietet. Erst wenn eine akkurate und fundamentale Exploration aller nanopartikulär induzierten Phänomene, die Evaluierung der Compositeigenschaften und die Rekognoszierung der jeweiligen Mechanismen vollendet ist, erscheint die gezielte Konfektionierung von Nanokompositen möglich, womit diese den Einsatz als Hochspannungsisolierungen finden und somit folglich die Reliabilität und Leistung stromerzeugender Anlagen zu optimieren bzw. potenzieren vermögen.

Der grundlegende Aspekt dieser Arbeit lag in der Evaluierung nanopartikulär induzierter Phänomene welche sowohl prepolymeren Reaktivmassen als auch gehärtete polymere Komposite auf makroskopischer Ebene darboten. Dabei kamen sowohl organische als auch anorganische Partikelfractionen zum Einsatz. Neben der phänomenologischen Explikation galt es ebenso die postulierten Hypothesen auf mikroskopischer Ebene durch den Einsatz adäquater Analysemethoden und mathematischer Modelle zu substantiieren. So konnte der Verlauf der dynamischen Viskosität eines Prepolymers im Zuge sukzessiv komparierter anorganischer Füllstoffanteile aufgezeigt werden. Mittels getätigter TEM Aufnahmen offenbarten sich die intramateriellen Gegebenheiten gehärteter Nanokomposite. Bis auf eine singuläre Partikelfraction konnte ein inkohärentes Partikelgefüge detektiert werden, welches die Konsequenz einer homogenen monodispersen Partikeldistribution bzw. adäquater Polaritäten zwischen Füllstoffoberfläche und polymerer Peripherie bildet.

In exzeptioneller Weise offenbarten sich besonders hierbei eklatante Differenzen in Bezug auf den Partikeldurchmesser respektive der Oberflächenmodifikation. Kohärenter Weise eröffnete sich folglich das Vorhaben durch Mischen der trefflichsten nanopartikulären Füllstoffe die sich emergierende Synergien solcher Kompositionen zu eruieren. Mittels des von Lee postulierten Algorithmus' war die mathematische Kalkulation des maximalen Packungskoeffizienten bi-modal gefüllter Polymere bei simultan invariabler Verarbeitungsviskosität möglich. Durch anschließende physikalische Evaluierungsmethoden erfolgte die Substantiierung des berechneten maximalen Packungskoeffizienten, welcher im Rahmen der Messgenauigkeit in dem kalkulierten Skopus lag. So offenbarten sich die exzeptionellen Effizienzen solcher bi-modal gefüllter Polymere, insbesondere hinsichtlich des Wärmedissipationsvermögens, der bruchmechanischen Resilienzen als auch der elektrischen Erosionsresistenzen, welche allesamt aufgrund des komparativeren Quantums an inkorporiertem nanopartikulärem Füllstoff resultierten.

Hinsichtlich der Applikation polymerer Nanokomposite als Hochspannungsisolationen ergibt sich eine Diversität an zu evaluierenden physikalischen Parametern. Um in deterministischer Weise den singulären Einfluss der inkorporierten organischen bzw. anorganischen Partikel zu examinieren bzw. durch divergente makromolekulare Gegebenheiten bedingte Fluktuationen der Befunde zu restriktieren galt es sämtliche Composite unter konsistenter Härtingsstöchiometrie zu polymerisieren

Für eine adäquate Adhäsion des polymeren Werkstoffs auf den strominduzierenden Konduktor ist eine probate und permanente Kontaktierung beider Komponenten von progressiver Bedeutung. Generalisierend weisen Polymere, aufgrund ihrer makromolekularen Struktur, ein in Kontrast zum metallischen Konduktor exorbitantes Expansionsvermögen auf, welches nachhaltig betrachtet aufgrund iterativ emergierender Thermozyklen während des Generatorbetriebs zum Adhäsionsverlust des Hochspannungsisolatorpolymers und damit zum Komplettausfall der Anlage führt. Diesbezüglich ist ein möglichst geringer thermischer Längenausdehnungskoeffizient des polymeren Werkstoffs vonnöten, welcher durch Inkorporation anorganischer Füllstoffe realisiert werden kann. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Regression des Expansionsvermögens aufgrund der simultanen Abnahme an duktilen Polymerketten durch rigide Nanopartikel resultiert. Anhand Kollation differenter mathematischer Modelle konnte die Präsenz einer das Partikel umgebenden Interphase disqualifiziert werden. Kohärenter Weise erfolgte eine autarke Expansion der jeweiligen im Nanokomposit kontaktierten Komponenten. Hinsichtlich der organischen Füllstoffe offenbarten sich konträre Gegebenheiten. So resultierte im Zuge sukzessiv gesteigerter Anteile an organischen Partikel eine Transgression des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten, da sich diese ebenso wie die polymere Matrix aus Makromolekülen zusammensetzen und folglich ein ausgeprägteres Expansionsvermögen aufweisen. Für eine permanente Kontaktierung zwischen metallischen Konduktor und polymerer Isolierung ist diesbezüglich ebenso das Wärmedissipationsvermögen des Nanokomposits maßgebend. Des Weiteren kommt es in Folge des bei höheren Auslastungen operierenden Generators zu ebenso höheren innerbetrieblichen Temperaturen. Demnach ist ein störungsfreier Betrieb nur dann möglich, wenn die polymere Isolierung in suffizientem Ausmaß die emergierende Wärme rapide zu dissipieren vermag, bevor es zu expansionsbedingten inter- bzw. intramateriellen Tensionszuständen und den damit verbundenen Delaminationen respektive Frakturen kommt. Da die duromeren Isolationen aufgrund ihres enormen Ausmaßes an Makromolekülquervernetzungen die innerbetriebliche Wärme nur insuffizient durch Konvektion zu dissipieren vermögen, ist der Einsatz nanopartikulärer Füllstoffe unabdingbar.

Hier konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz inkorporierter anorganischer Nanopartikel eine Komparation der Kompositwärmeleitfähigkeit resultiert. In extraordinärer Weise offenbart sich dabei der Einfluss der Oberflächenmodifikation des Füllstoffs. So kommt es aufgrund der Physis der jeweiligen interagierenden Materialien zur Ausbildung einer heterogenen Matrix-Füllstoff Grenzfläche. Anhand eines mathematischen Modelles zeigte sich, dass je kleiner das Partikel, desto höher das Ausmaß der Inhibierung der intramateriell propagierenden Phononen, da diese an den heterogenen Matrix-Füllstoff Grenzflächen Streuungsphänomenen unterliegen. Die Inkorporation organischer Füllstoffe resultierte in einer nur marginal ausgeprägten Transgression des Wärmedissipationsvermögens des daraus resultierenden Komposits. Da die organischen Partikel aufgrund ihrer gegenüber der Matrix kongruenten Physis keine heterogenen Grenzflächen ausbilden unterliegt die Propagation der Phononen keinen Streuungsphänomenen, jedoch vermögen diese Partikel die emergierende Wärme aufgrund ihres polymeren Gefüges in insuffizientem Ausmaß zu dissipieren.

Eine Determinierung der maximalen Einsatztemperatur erfahren polymere Hochspannungsisolatoren durch deren Glasübergangstemperatur. Dabei ist es von höchst essentieller Bedeutung, dass diese selbst während des Betriebs bei den korrespondierenden Leistungsgrenzen des Generators nicht überschritten wird. Hierbei zeigte sich, dass im Falle adäquater Polaritäten zwischen Matrix und dispergierten Füllstoff ein nur äußerst marginaler Einfluss bei höheren Füllstoffanteilen detektierbar ist. Aufgrund ihrer katalytisch aktiven Oberfläche vermögen Nanopartikel kovalente Bindungen mit den in der lokalen Peripherie befindlichen Harz- bzw. Härtermonomere auszubilden, weshalb folglich eine äußerst dezente Variation der Härtungsstöchiometrie resultieren kann, welche die Kausalität der diskreten Transgression der Glasübergangstemperatur bildet. In eklatanter Weise tritt der Effekt der Oberflächenmodifikation jedoch im Falle inadäquater Matrix-Füllstoff Polaritäten zutage. So vermögen abträgliche Oberflächenmodifikationen als Quervernetzungsobstrukte gegenüber dem sich ausbildenden Makromolekül zu fungieren und somit die Netzwerkdicke des Polymers herabzusetzen, wodurch eine signifikante Regression der Glasübergangstemperatur zutage tritt, welche ebenso durch die Präsenz von Agglomeraten forciert werden kann. Der Einfluss dispergierter organischer Partikel konnte nicht mit hinreichender Präzision rekognosziert werden, da divergente Ausgangsglasübergangstemperaturen der jeweiligen Harzmatrices zugegen waren.

Die Manipulation der Partikeloberfläche birgt ein progressives Potenzial, welches in einer Diversität an physikalischen Parametern und Attributen zutage tritt. Aufgrund ihres Syntheseweges weisen anorganische Partikel ein gewisses Quantum an polaren Funktionalitäten auf, welche an der Partikeloberfläche lokalisiert sind. So zeigte sich ebenso gegenüber humiden Einflüssen eine Abhängigkeit des Ausmaßes an absorbiertem intramateriell inkorporierter Feuchte von der Oberflächenmodifikation. Je höher dabei der Partikelanteil, desto höher die wasserbedingte prozentuale Massenänderung des Polymers. Folglich induzieren anorganische Füllstoffe amphiphile Charakteristika des Polymers, wobei es sich um einen thermisch reversiblen Prozess handelt. Jedoch ist eine möglichst marginale Affinität bezüglich der Absorption von Feuchte erstrebenswert, da dass inkorporierte Wasser als polare Kontamination fungiert und elektrische Perkulationsphänomene initiieren kann, welche das chronometrische Intervall bis zum Durchschlag des Polymers zu reduzieren vermögen. Diesbezüglich begünstigen organische Füllstoffe die hydrophoben Charakteristika des polymeren Werkstoffs, da sich diese aus ebenso hydrophoben Makromolekülen zusammensetzen, gleichwohl der Einfluss dieser Füllstoffklasse erst bei utopisch hohen Füllgraden zutragen kommt.

In analoger Weise tritt der Einfluss der Füllstoffphysik bzw. Oberflächenmodifikation bei Betrachtung der Kompositpermittivität respektive des Verlustfaktors zutage. Hierbei ist gleichermaßen eine möglichst niedrige Kompositpermittivität erstrebenswert, welche von den Polaritäten der Matrix und des dispergierten Füllstoffs abhängt. Diesbezüglich vermögen anorganische Partikel eine Transgression der Permittivität zu forcieren, da diese aufgrund ihrer polaren Füllstoffphysik Feldverdrängungsphänomene verursachen. Solche polaren Füllstoffe unterliegen unter Einfluss eines elektrischen Wechselfeldes iterativen Orientierungs- und Rekombinationsprozessen, wodurch ein nicht zu diffamierendes Ausmaß an Friktionswärme emergieren kann, welches thermische Materialdegradationen zu verursachen vermag. Hierbei zeigen organische Füllstoffe konträre Charakteristika. So verhalten sich diese in Bezug auf die Kompositpermittivität inert, da es sich kohärenter Weise um apolare, polymere Füllstoffe handelt, welche gegenüber der Matrix annähernd identische Polaritäten aufweisen. Auch hinsichtlich des Verlustfaktors offenbaren sich Inhomogenitäten bzw. Heterogenitäten innerhalb der Matrix-Füllstoff Grenzfläche, da die Inkorporation sukzessiv komparierter Füllstoffanteile an anorganischen als auch organischen Partikel mit einer Transgression des Verlustfaktors einhergeht. An diesen Grenzflächen vermögen, aufgrund der Potenzialdifferenzen der interagierenden Materialien, Teilentladungen zu emergieren, welche nachhaltig betrachtet eine Dekomposition des Polymers verursachen können.

Ein störungsfreier Betrieb stromerzeugender Anlagen erfordert die Gegebenheit einer bruchmechanisch resilienten bzw. duktilen polymeren Hochspannungsisolation. Im Zuge des Generatorbetriebs unterliegt der polymere Werkstoff durch Vibrationen iterativ emergierenden Tensionszuständen sowie Abrasionen. Da diese Prozesse langfristig betrachtet intramaterielle Risse initiieren können, wäre im Falle einer insuffizient resilienten polymeren Isolation ein zeitnahes Komplettversagen durch Katastrophalrissobildung die kausale Konsequenz. Durch Inkorporation anorganischer Nanopartikel konnte gezeigt werden, dass das daraus generierte Nanokomposit prägnante Komparationen bezüglich der bruchmechanischen Resilienz aufzeigt. So ist ein erhöhter Energieeintrag vonnöten, um elastische Deformationen am polymeren Werkstoff zu forcieren bzw. einen Katastrophalriss zu induzieren. Gegenwärtig wird der armierende Einfluss nanopartikulärer Füllstoffe durch diverse in der Literatur durchaus kontrovers diskutierte Mechanismen erörtert. In erster Instanz offenbarte sich durch Kollation diverser mathematischer Modelle mit experimentell ermittelten Zug E-Moduli die Gegebenheit einer fulminanten Matrix-Füllstoff Interaktion welche durch kovalente Bindungen begründet wird. Während *crack deflection* und *crack pinning* Mechanismen bei Nanopartikel marginaler Medianwerte disqualifiziert werden konnten, ließen sich nanopartikulär induzierte *debonding*, *plastic void growth* und Matrix-Scherfließen Phänomene detektieren, welche die plastisch inkorporierte Bruchenergie zu dissipieren vermögen. Der Einfluss der füllstoffbedingten Armierung offenbarte sich im Falle inkorporierter organischer Partikel in besonders eklatanter Magnitude. So komparierten bereits geringe Füllgrade an organischen Partikel die bruchmechanische Resilienz des polymeren Werkstoffs in signifikanterem Ausmaß, als im Falle der anorganischen Analoge. Aufgrund ihrer polymeren Physik konnte bei den organischen Füllstofffraktionen eine Diversität an differenten bruchmechanischen Mechanismen detektiert werden. So offenbarte sich die Präsenz von *crack deflection* und *crack pinning* Mechanismen, da die inkorporierten organischen Partikel prägnant größere Medianwerte aufwiesen. Durch topographische Aufnahmen konnten ebenso *debonding* und *plastic void growth* Phänomene bzw. partikelintrinsisches Scherfließen als auch Bindungsrupturen und Matrix-Scherfließen vernommen werden. Letztlich erwiesen sich organische Partikel als höchst essentielle Füllstoffe, um ein bruchmechanisch resilientes Polymer zu generieren.

Um eine Ausnutzungssteigerung bestehender stromerzeugender Anlagen ohne deren konstruktive Manipulation zu ermöglichen bzw. den Verzicht auf das in komplexer Weise zu fabrizierende Glimmerpapier zu realisieren, sind differente erosionsinhibierende Materialien vonnöten. Die reduzierte Materialdegradation eines nanopartikulär beaufschlagten Polymers ist eine bereits ubiquitäre Erkenntnis, deren Kausalität zum gegenwärtigen Zeitpunkt jedoch in insuffizienter Akkuratessse rekognosziert wurde. Durch eine akribische Evaluierung der elektrisch erodierten Epoxidharzformulierungen offenbarte sich ein noveller Mechanismus, welcher die erosionsinhibierenden Eigenschaften der anorganisch nanopartikulären Füllstoffe mit hinreichender Präzision zu beschreiben vermag. Hierbei erwiesen sich sowohl die Füllstoffphysis als auch die Oberflächenmodifikation als immens deterministische Charakteristika. Während die in der Literatur postulierten Hypothesen disqualifiziert werden konnten, offenbarte sich die Präsenz einer aus Fusionsaggregaten bestehenden Passivierungsschicht. Das zur deren Ausbildung benötigte chronometrische Intervall bzw. deren Magnitude hinsichtlich der erosionsinhibierenden Eigenschaften zeigte eine signifikante Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser respektive des interpartikulären Abstandes bzw. der Bindungsenergie des partikelintrinsischen Materials. Hierbei erwiesen sich bi-modal gefüllte polymere Werkstoffe als besonders superior, da deren ausgebildete Passivierungsschichten durch den maximalen Packungskoeffizienten das darunter lokalisierte Polymer in extraordinärer Weise zu passivieren vermögen. Insbesondere im Hinblick auf die für die bruchmechanische Resilienz exorbitant essentiellen organischen Füllstoffen zeigte sich ein enormer Mangel an Exploration ihres Verhaltens unter elektrischer Beanspruchung. Während bis auf eine singuläre Partikelfraktion sämtliche organische Füllstoffe abträgliche Erosionscharakteristika darboten, offenbarten sich im Falle einer organisch-anorganischen Partikelklasse synergistische Interaktionen zwischen den diversen inkorporierten Füllstoffen. Aufgrund ihres anorganischen Materialanteils waren diese Partikel befähigt sich durch Fusionsbrücken in die aus anorganischen Fusionsaggregaten zusammengesetzte Passivierungsschicht zu integrieren und folglich die Gegebenheit eines bruchmechanisch resilienten Polymers zu realisieren, welches in simultaner Weise prägnante Erosionsresistenzen zur Folge hatte.

Auf Basis der in dieser Arbeit errungenen Kausalitäten eröffnet sich die Möglichkeit durch gezielte Synthese noveller Füllstoffe die polymeren Werkstoffe hinsichtlich ihres Applikationsbereiches zu konfektionieren. Während für die bruchmechanische Resilienz organische Füllstoffe vonnöten sind, ist dies im Hinblick auf die Erosionsresistenz der konträre Fall. Als sich ergebende Kohärenz wäre eine Evolution von Core-Shell Partikelcopolymeren adäquat. Dabei könnte sich der Fokus auf die Synchronisation und Koordinierung der Anteile von organischer bzw. anorganischer Materie beziehen. Des Weiteren erscheint ebenso die Evolution bi-modal gefüllter Nanokomposite rational, da sich durch das komparativere Quantum an inkorporierten Füllstoffen ein ebenso erhöhtes Ausmaß an nanopartikulär induzierten Charakteristika zu emergieren vermag. Folglich eröffnet sich durch die Instrumentalisierung des maximalen Packungskoeffizienten durch gezielte Kombinationen von Partikelfraktionen divergenter Medianwerte die Möglichkeit füllstoffbedingte Attribute zu potenzieren. Letztlich besteht die Prämisse die evaluierten Polymersysteme auf Konduktordemonstratoren zu applizieren und deren Zuverlässigkeit bzw. Effizienz unter realitätsnahen Bedingungen zu evaluieren und somit deren Einsatz als Hochspannungsisolatorpolymersysteme zu fundieren und ermöglichen.

Literaturverzeichnis

1. Schabbach, T. and V. Wesslak, *Energie: Die Zukunft wird erneuerbar*. 2012: Springer Verlag.
2. Gleich, D.A.v. and D.S. Gößling-Reisemann, *Industrial Ecology: Erfolgreiche Wege zu nachhaltigen industriellen Systemen*. Vol. 1. Auflage. 2008, Wiesbaden: Vieweg und Teubner Verlag.
3. Heuck, K. and K.-D. Dettmann, *Elektrische Energieversorgung*. 2005: Vieweg und Teubner Verlag.
4. Lechner, C., *Stationäre Gasturbinen*. 2010: Springer Verlag.
5. Taniyama, Y., et al., *Technologies for High Efficiency Large Capacity Turbine Generator*. International Conference on Electrical Machines and Systems, 2009: p. 1-6.
6. Dakin, T.W., *High Voltage Insulation Applications*. IEEE Trans. Electr. Insul., 1978. **EI-13**(4): p. 318-326.
7. Bhattacharya, P.S.N., D.R.K. Gupta, and P.M.R. Kamal, *Polymeric Nanocomposites - Theory and Practice*. 2008: Carl-Hanser Verlag.
8. Feynman, R.P., *There's Plenty of Room at the Bottom*. Engineering and Science, 1960. **23**: p. 22 - 36.
9. Ji, B. and H. Gao, *Elastic properties of nanocomposite structure of bone*. Composites Science and Technology, 2006. **66**(9): p. 1212-1218.
10. Zhang, L. and T.J. Webster, *Nanotechnology and nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration*. Nano Today, 2009. **4**(1): p. 66-80.
11. Ji, B. and H. Gao, *Mechanical properties of nanostructure of biological materials*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2004. **52**(9): p. 1963-1990.
12. Alleman, J.E. and B.T. Mossman, *Asbestos Revisited*. Scientific American, 1997. **7**: p. 70-75.
13. d'Raye, T., *The Wonder Cure Time Forgot: Colloidal Silver*. Revised Edition. 1998, London: Awieca Inc.
14. Murr, L.E., *Nanoparticulate materials in antiquity: The good, the bad and the ugly*. Materials Characterization, 2009. **60**(4): p. 261-270.
15. Xin, N. and C. ChunYing, *Au nanostructures: an emerging prospect in cancer theranostics*. Life Sciences, 2012. **55**(10): p. 872-883.
16. Keim, P.D.W., *Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*. 1. Auflage. 2006: Wiley-VCH Verlag.
17. Winey, K.I. and R.A. Vaia, *Polymer Nanocomposites*. MRS Bulletin, 2007. **23**(4): p. 314-322.

18. Tanaka, T., M. Frechette, and A. Krivda, *Polymer Nanocomposites - Fundamentals and possible Applications to Power Sectors*. 2011: Cigre Working Group.
19. Capek, I., *Nanocomposite Structures and Dispersions Science and Nanotechnology - Fundamental Principles and Colloidal Particles*. First Edition. 2006, Amsterdam: Elsevier B.V.
20. Nielsen, L.E., *Models for the Permeability of Filled Polymer Systems*. Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry, 1967. **1**(5): p. 929-942.
21. Silvestre, C., D. Duraccio, and S. Cimmino, *Food packaging based on polymer nanomaterials*. Progress in Polymer Science, 2011. **36**(12): p. 1766-1782.
22. Twardowski, D.T.E. and T.A. Twardowski, *Introduction to Nanocomposite Materials: Properties, Processing, Characterization*. 2007: DESTech Publications Inc.
23. Wehnert, G., *Makromolekulare Chemie / Kunststofftechnik I*. 2008, Nürnberg: Skriptum zur Vorlesung.
24. Rosato, D.V., D.V. Rosato, and M.V. Rosato, *Plastic Product Material and Process Selection Handbook*. 2004: Elsevier Advanced Technology.
25. Schwedt, G., *Experimente rund um die Kunststoffe des Alltags*. 1. Auflage. 2013: Wiley-VCH Verlag.
26. Kaiser, W., *Kunststoffchemie für Ingenieure*. 2. Auflage. 2007, München: Carl-Hanser Verlag.
27. Roos, E. and K. Maile, *Werkstoffkunde für Ingenieure - Grundlagen, Anwendung, Prüfung*. 1. Auflage. 2012: Springer Verlag.
28. Menges, G., et al., *Werkstoffkunde Kunststoffe*. 5. Auflage. 2002: Carl-Hanser Verlag.
29. Engelsmann, S., V. Spalding, and S. Peters, *Kunststoffe in Architektur und Konstruktion*. 2010: Birkhäuser Verlag.
30. Kaiser, W., *Kunststoffchemie für Ingenieure - von der Synthese bis zur Anwendung*. 2. Auflage. 2007, München: Carl-Hanser Verlag.
31. Krevelen, D.W.v. and K.t. Nijenhuis, *Properties of Polymers*. 4th completely revised Edition. 2009, Amsterdam: Elsevier B.V.
32. Eyerer, P., T. Hirth, and P. Elsner, *Polymer Engineering - Technologie und Praxis*. 2008: Springer Verlag.
33. Schwarzl, F.R., *Polymer Mechanik - Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*. 1990, Berlin Heidelberg: Springer Verlag.
34. Elias, H.-G., *Makromoleküle - Industrielle Polymere und Synthesen*. 6. vollständig überarbeitete Auflage. 2001, Weinheim: Wiley-VCH Verlag.
35. Hellerich, W., G. Harsch, and S. Haenele, *Werkstoffführer Kunststoffe - Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte*. 9. Auflage. 2004, München Wien: Carl-Hanser Verlag.
36. Tieke, B., *Makromolekulare Chemie*. 2. vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. 2005, Weinheim: Wiley-VCH Verlag.

37. Grellmann, W. and S. Seidler, *Kunststoffprüfung*. 2005, München Wien: Carl-Hanser Verlag.
38. Bergmann, W., *Werkstofftechnik 1*. 6. aktualisierte Auflage. 2008, München: Carl-Hanser Verlag.
39. Carlowitz, B., *Die Kunststoffe - Chemie, Physik, Technologie*. 1990: Carl-Hanser Verlag.
40. Herrlich, N., *Kunststoffpraxis: Konstruktion*. 2004: WEKA MEDIA GmbH & Co. KG.
41. Rösler, J., H. Harders, and M. Bäker, *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. 3. Auflage. 2008: Vieweg & Teubner Verlag.
42. AG, I.G.F., *Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Polyamine*, in *DE 676 117*. 1939: Deutschland.
43. Castan, D.P., *Process of Preparing Synthetic Resins*, in *US 2324483*. 1943: U.S.A.
44. Cascaval, D.R.C.N. and F.M.C. Ciobanu, *Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC-data*. *Thermochimica Acta*, 2002. **383**: p. 119 - 127.
45. Kalweit, A., et al., *Handbuch für technisches Produktdesign*. 2. bearbeitete Auflage. 2012: Springer Verlag.
46. Neff, T., *Lochleibung von Polymeren*. 2001: Herbert Utz Verlag.
47. Ullmann, F. and W. Gerhartz, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Volume 38. 2003: Wiley-VCH Verlag.
48. Brydson, J.A., *Plastic Materials*. 7th Edition. 1999: Butterworth Heinemann.
49. Lebensmittelchemie, I.f.P.u., *Namensreaktionen der Organischen Chemie*. 2. Auflage. 1994, FAU Erlangen-Nürnberg: Fachschaft Pharmazie.
50. Beckert, R., et al., *Organikum*. 22. Auflage. 2004: Wiley-VCH Verlag.
51. Fink, J.K., *Reactive Polymers - Fundamentals and Applications*. 1st Edition. 2005: Elsevier.
52. Hamerton, I., *Recent Developments in Epoxy Resins*. Volume 8, Number 7. 1996: Rapra Technology LTD.
53. Vollhardt, K.P.C. and N.E. Schore, *Organische Chemie*. 3. Auflage. 2000: Wiley-VCH Verlag.
54. Braun, D., et al., *Polymer Synthesis: Theory and Practice - Fundamentals, Methods, Experiments*. 5th Edition. 2013: Springer Verlag.
55. Jahn, D.H., *Epoxidharze*. 1969: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
56. Meichsner, D.C., *Eigenschaftsoptimierung nanopartikulärer Epoxidharzsysteme*. Dissertation. 2013: FAU Erlangen-Nürnberg.
57. Licari, J.J. and D.W. Swanson, *Adhesivs Technology for Electronic Application: Materials, Processing, Reliability*. 2013: Elsevier.
58. Goodman, S.H. and D.-K. Hanna, *Handbook of Thermoset Plastics*. 1999: WILLIAM ANDREW Incorporated.

59. Craver, C.D. and C.E.C. Jr., *Applied Polymer Science - 21st Century*. 1st Edition. 2000: Elsevier.
60. Pascault, J.-P. and R.J.J. Williams, *Epoxy Polymers - New Materials and Innovations*. 2010: Wiley-VCH Verlag.
61. Bilyeu, B., W. Brostow, and K.P. Menard, *Epoxy Thermosets and their Applications I: Chemical Structures and Applications*. Journal of Materials Education, 1999. **21**(5 & 6): p. 281 - 286.
62. Boey, F.Y.C. and W. Qiang, *Glass-Transition Temperature-Conversion Relationship for an Epoxy-Hexahydro-4-methylphthalic Anhydride System*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **78**: p. 511 - 516.
63. Sandler, S.R. and W. Karo, *Polymer Synthesis*. Volume II. 1994: Elsevier.
64. Poole, C.P. and F.J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*. 2003, New Jersey: Wiley-VCH Verlag.
65. Wilson, M., et al., *Nanotechnology: Basic Science and emerging Technologies*. 2004: Chapman and Hall / CRC.
66. Sepeur, S., *Nanotechnologie*. 2008, Hannover: Vincentz Network GmbH & Co. KG.
67. Mongillo, J.F., *Nanotechnology 101*. 2007: ABC-CLIO.
68. Johnson, R.L., *Nanotechnology*. 2006: Lerner Publications Company.
69. Ratner, M. and D. Ratner, *Nanotechnology: A gentle introduction to the next big idea*. 2003: Person Education Inc.
70. Solomon, J., et al., *Chemical Industry R&D Roadmap for Nanomaterials By Design: From Fundamentals to Function*. 2003, U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy.
71. Zimmer, R., R. Hertel, and G.-F. Böl, *Wahrnehmung der Nanotechnologie in der Bevölkerung - Repräsentativerhebung und morphologisch-psychologische Grundlagenstudie*. 2008, Bundesinstitut für Risikobewertung.
72. Gryaznov, V.G. and L.I. Trusov, *Size effects in micromechanics of nanocrystals*. Progress in Materials Science, 1993. **37**(4): p. 289 - 401.
73. Gleiter, H., *Nanocrystalline Materials*. Progress in Materials Science, 1989. **33**: p. 223 - 315.
74. Fecht, H.-J., *Nanostructure Formation by Mechanical Attrition*. Nanostructured Materials, 1995. **6**: p. 33 - 42.
75. Fulekar, M.H., *Nanotechnology: Importance and Applications*. 2010: I.K. International Publishing House Pvt. Ltd.
76. Pratsinis, S.E. and M. Köhler, *Nanomaterialien und Nanotechnologie*. Band 2. 2004: Wiley-VCH Verlag.
77. Ichinose, N., Y. Ozaki, and S. Kashu, *Superfine Particle Technology*. 1992, London: Springer Verlag.

78. Wegner, K. and S.E. Pratsinis, *Nanomaterialien*. Band 2: Neue Technologien. 2004, Weinheim: Wiley-VCH Verlag.
79. Karthikeyan, J., et al., *Nanomaterial powders and deposits prepared by flame spray processing of liquid precursors*. Nanostructured Materials, 1997. **8**(1): p. 61 - 74.
80. Pratsinis, S.E., *Flame Aerosol synthesis of Ceramic Powders*. Progress in Energy and Combustion Science, 1997. **24**: p. 197 - 219.
81. Tok, A.I.Y., F.Y.C. Boey, and X.L. Zhao, *Novel synthesis of Al₂O₃ nano-particles by flame spray pyrolysis*. Journal of Materials Processing Technology, 2006. **178**: p. 270 - 273.
82. Swihart, M.T., *Vapor-phase synthesis of nanoparticles*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2003. **8**(1): p. 127 - 133.
83. Kammler, H.K., L. Mädler, and S.E. Pratsinis, *Flame Synthesis of Nanoparticles*. Chemical Engineering & Technology, 2001. **24**: p. 583 - 596.
84. Ulrich, G.D., *Theory of Particle Formation and Growth in Oxide Synthesis Flames*. Combustion Science and Technology, 1971. **4**(1): p. 47-57.
85. Friedlander, S.K., *Smoke, Dust and Haze - Fundamentals of Aerosol Dynamics*. 2nd Edition. 2000, New York, Oxford: Oxford University Press.
86. Stöber, W. and A. Fink, *Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range*. Journal of Colloid and Interface Science, 1968. **26**: p. 62 - 69.
87. Arantes, T.M., et al., *Synthesis and optimization of colloidal silica nanoparticles and their functionalization with methacrylic acid*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. **415**: p. 209-217.
88. Ibrahim, I.A.M., A.A.F. Zikry, and M.A. Sharaf, *Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica*. Journal of American Science, 2010. **6**(11): p. 985 - 989.
89. Kango, S., et al., *Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites—A review*. Progress in Polymer Science, 2013. **38**(8): p. 1232-1261.
90. Fouilloux, S., J. Daillant, and A. Thill, *Single step synthesis of 5–30nm monodisperse silica nanoparticles: Important experimental parameters and modeling*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. **393**: p. 122-127.
91. Park, S.K., K.D. Kim, and H.T. Kim, *Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles*. Colloids and Surfaces, 2002. **197**: p. 7 - 17.
92. Spicer, P.T. and S.E. Pratsinis, *Coagulation and Fragmentation: Universal Steady-State Particle-Size Distribution*. AIChE Journal, 1996. **42**(6): p. 1612 - 1620.
93. Flesch, J.C., P.T. Spicer, and S.E. Pratsinis, *Laminar and Turbulent Shear-Induced Flocculation of Fractal Aggregates*. AIChE Journal, 1999. **45**(5): p. 1114 - 1124.

94. Wang, C., et al., *Dispersibility and Hydrophobicity Analysis of Titanium Dioxide Nanoparticles Grafted with Silane Coupling Agent*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **50**(21): p. 11930-11934.
95. Viguié, J.-R., et al., *Study of agglomeration of alumina nanoparticles by atomic force microscopy (AFM) and photon correlation spectroscopy (PCS)*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **302**(1-3): p. 269-275.
96. Atkins, P.W. and J.d. Paula, *Physikalische Chemie*. Vierte, vollständig überarbeitete Auflage. 2006, Weinheim: Wiley-VCH Verlag.
97. Ghosh Chaudhuri, R. and S. Paria, *Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications*. Chem Rev, 2012. **112**(4): p. 2373-433.
98. Taniguchi, T., et al., *Preparation of organic/inorganic composites by deposition of silica onto shell layers of polystyrene (core)/poly[2-(N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate] (shell) particles*. J Colloid Interface Sci, 2010. **347**(1): p. 62-8.
99. Imai, T., et al., *Preparation and Insulation Properties of Epoxy-Layered Silicate Nanocomposite*, in *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. 2004. p. 402 - 405.
100. Henk, P.O., T.W. Kortsen, and T. Kvarts, *Increasing the electrical discharge endurance of acid anhydride cured DGEBA epoxy resin by dispersion of nanoparticle silica*. High Performance Polymers, 1999. **11**(3): p. 281-296.
101. Griffith, G., et al., *Problems with modern air-cooled generator Stator Winding Insulation*. IEEE Trans. Electr. Insul., 2000. **16**(6): p. 6 - 10.
102. Friedrich, K., S. Fakirov, and Z. Zhang, *Polymer Nanocomposites - From Nano- to Macro-Scale* 2005: Springer Verlag.
103. Tanaka, T., et al., *Nano Effects on PD Endurance of Epoxy Nanocomposites*, in *ICEE-Conference*. 2006. p. 1 - 4.
104. Ding, H.-Z. and B.R. Varlow, *Effect of Nano-Fillers on Electrical Treeing in Epoxy Resin Subjected to AC Voltage*, in *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. 2004. p. 332 - 335.
105. Preetha, P., et al., *Electrical Discharge Resistant Characteristics of Epoxy Nanocomposites*, in *Annual Report Conference on Electrical Insulation Dielectric Phenomena*. 2008. p. 718 - 721.
106. Kozako, M., et al., *Preparation and Preliminary Characteristic Evaluation of Epoxy/Alumina Nanocomposites*, in *International Symposium on Electrical Insulating Materials*. 2005: Kitakyushu, Japan. p. 231 - 234.
107. Schadler, L.S., L.C. Brinson, and W.G. Sawyer, *Polymer Nanocomposites: A Small Part of the Story*. JOM, 2007. **59**(3): p. 53 - 60.
108. Cao, Y., P.C. Irwin, and K. Younsi, *The Future of Nanodielectrics in the Electrical Power Industry*. IEEE Trans. Electr. Insul., 2004. **11**(5): p. 797 - 807.
109. Preghenella, M., A. Pegoretti, and C. Migliaresi, *Thermo-mechanical characterization of fumed silica-epoxy nanocomposites*. Polymer, 2005. **46**(26): p. 12065-12072.

110. Küchler, A., *Hochspannungstechnik - Grundlagen - Technologie - Anwendungen*. 3., neu bearbeitete Auflage. 2009: Springer Verlag.
111. Hering, E., R. Martin, and M. Stohrer, *Taschenbuch der Mathematik und Physik*. 4., aktualisierte Auflage. 2004: Springer Verlag.
112. Lau, K.Y. and M.A.M. Piah, *Polymer Nanocomposites in High Voltage Electrical Insulation Perspective: A Review*. Malaysian Polymer Journal, 2001. **6**(1): p. 58 - 69.
113. *Untersuchung isolierender Werkstoffe und Teilentladungen*. TU Kaiserslautern - Lehrstuhl Hochspannungstechnik und EMV.
114. Budde, M., V. Ermel, and M. Kurrat, *Teilentladungsdiagnostik von Mikrohohlräumen in Epoxidharz und ihre Modellierung*, in *3. ETG-Fachtagung - Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen*. 2008: Würzburg, Deutschland.
115. Tanaka, T., et al., *Proposal of a Multi-core Model for Polymer Nanocomposite Dielectrics*. IEEE Trans. Electr. Insul., 2005. **12**(4): p. 669 - 681.
116. Singha, S. and M.J. Thomas, *Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites*. IEEE Trans. Electr. Insul., 2008. **15**(1): p. 12 - 23.
117. Mortimer, C.E. and U. Müller, *Chemie - Das Basiswissen der Chemie*. 8., komplett überarbeitete und erweiterte Auflage. 2003: Thieme Verlag.
118. Binnewies, M., et al., *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 1. Auflage. 2004: Spektrum Akademischer Verlag.
119. Lewis, T.J., *Interfaces are the Dominant Feature of Dielectrics at the Nanometric Level*. IEEE Trans. Electr. Insul., 2004. **11**(5): p. 739 - 753.
120. Grübel, A., *Entwicklung von neuartigen elektrischen Isolationssystemen basierend auf Duroplastmatrizes mit darin dispergierten Nanofüllstoffen*. 2010, Dissertation: Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
121. Fuse, N., Y. Ohki, and T. Tanaka, *Comparison of Nano-structuration Effects in Polypropylene among Four Typical Dielectric Properties*. IEEE Trans. Electr. Insul., 2010. **17**(3): p. 671 - 677.
122. Ramirez, I., et al., *Erosion Resistance and Mechanical Properties of Silicone Nanocomposite Insulation*. IEEE Trans. Electr. Insul., 2009. **16**(1): p. 52 - 59.
123. Lewis, T.J., *Nanometric Dielectrics*. IEEE Trans. Electr. Insul., 1994. **1**(5): p. 812 - 825.
124. Lewis, T.J., *Interfaces: nanometric dielectrics*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(2): p. 202-212.
125. Rätzke, S. and J. Kindersberger, *Role of Interphase on the Resistance to High-voltage Arcing, on Tracking and Erosion of Silicone/SiO₂ Nanocomposites*. IEEE Trans. Electr. Insul., 2010. **17**(2): p. 607 - 614.
126. Andritsch, T., et al., *Proposal of the Polymer Chain Alignment Model*, in *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. 2011. p. 624 - 627.
127. Rätzke, S. and J. Kindersberger, *Grenzflächeneffekte bei polymeren Nanodielektrika*, in *RCC Polymertechnik-Fachtagung*. 2006: Berlin, Deutschland.

128. Nelson, J.K., *Dielectric Polymer Nanocomposites*. 2010: Springer Verlag.
129. Deng, S., L. Ye, and K. Friedrich, *Fracture behaviours of epoxy nanocomposites with nano-silica at low and elevated temperatures*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(8): p. 2766-2774.
130. Lange, F.F., *The interaction of a crack front with a second-phase dispersion*. Philosophical Magazine, 1970. **22**(179): p. 0983-0992.
131. Evans, A.G., *The strength of brittle materials containing second phase dispersions*. Philosophical Magazine, 1972. **26**(6): p. 1327-1344.
132. Zhao, S., et al., *Mechanisms leading to improved mechanical performance in nanoscale alumina filled epoxy*. Composites Science and Technology, 2008. **68**(14): p. 2965-2975.
133. Zhang, H., et al., *Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content*. Acta Materialia, 2006. **54**(7): p. 1833-1842.
134. Johnsen, B.B., et al., *Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers*. Polymer, 2007. **48**(2): p. 530-541.
135. Faber, K.T. and A.G. Evans, *Crack deflection processes - I. Theory*. Acta Metallurgica, 1983. **31**(4): p. 565 - 576.
136. Faber, K.T. and A.G. Evans, *Crack deflection processes - II. Experiment*. Acta Metallurgica, 1983. **31**(4): p. 577 - 584.
137. Wetzel, B., et al., *Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms*. Engineering Fracture Mechanics, 2006. **73**(16): p. 2375-2398.
138. Chen, C., et al., *Highly dispersed nanosilica–epoxy resins with enhanced mechanical properties*. Polymer, 2008. **49**(17): p. 3805-3815.
139. Wetzel, B., *Mechanische Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxydharz und keramischen Nanopartikeln*. 2006, Dissertation: Technische Universität Kaiserslautern.
140. Zhang, H., et al., *Fracture behaviours of in situ silica nanoparticle-filled epoxy at different temperatures*. Polymer, 2008. **49**(17): p. 3816-3825.
141. Liu, H.-Y., et al., *On fracture toughness of nano-particle modified epoxy*. Composites Part B: Engineering, 2011. **42**(8): p. 2170-2175.
142. Hsieh, T.H., et al., *The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with silica nanoparticles*. Polymer, 2010. **51**(26): p. 6284-6294.
143. Zhao, S., et al., *Improvements and mechanisms of fracture and fatigue properties of well-dispersed alumina/epoxy nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2008. **68**(14): p. 2976-2982.
144. Huang, Y. and A.J. Kinloch, *Modelling of the toughening mechanisms in rubber-modified epoxy polymers*. Journal of Materials Science, 1992. **27**: p. 2753 - 2762.
145. Ragosta, G., et al., *Epoxy-silica particulate nanocomposites: Chemical interactions, reinforcement and fracture toughness*. Polymer, 2005. **46**(23): p. 10506-10516.

146. Wetzel, B., et al., *Impact and Wear Resistance of Polymer Nanocomposites at Low Filler Content*. Polymer Engineering and Science, 2002. **42**(9): p. 1919 - 1927.
147. Ash, B.J., et al., *Mechanical Properties of Al₂O₃/Polymethylmethacrylate Nanocomposites*. Polymer Composites, 2002. **23**(6): p. 1014 - 1025.
148. Naous, W., et al., *Morphology, tensile properties, and fracture toughness of epoxy/Al₂O₃ nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006. **44**(10): p. 1466-1473.
149. Zou, H., S. Wu, and J. Shen, *Polymer/Silica Nanocomposites Preparation, Characterization, Properties, and Applications*. Chem. Rev., 2008. **108**: p. 3893 - 3957.
150. Ma, J., et al., *Effect of inorganic nanoparticles on mechanical property, fracture toughness and toughening mechanism of two epoxy systems*. Polymer, 2008. **49**(16): p. 3510-3523.
151. Siegel, R.W., et al., *Mechanical Behavior of Polymer and Ceramic Matrix Nanocomposites*. Scripta mater, 2001. **44**: p. 2061 - 2064.
152. Übler, M., *Verbesserung bruch- und (thermo)mechanischer Eigenschaftskennwerte mikroskalig-gefüllter Epoxidharzverbundwerkstoffe durch Verwendung anorganischer und organischer Nanopartikel*. 2010, Dissertation: Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
153. Yamaguchi, K. and H. Takasago-shi, *Process for producing modified epoxy resin*, in *European Patent Office*. 2006: EP 1 632 533 A1.
154. Meyer, F., et al., *The effect of stoichiometry and thermal history during cure on structure and properties of epoxy networks*. Polymer, 1995. **36**(7): p. 1407 - 1414.
155. *Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern mit Standardgeometrie*. 1980, DIN 53019.
156. Jay, R.R., *Direct Titration of Epoxy Compounds and Aziridines*. Analytical Chemistry, 1964. **36**(3): p. 667 - 668.
157. *Reaktionsharze, Reaktionsmittel und Reaktionsharzmassen; Prüfverfahren*. 1989: DIN 16945.
158. *Prüfung von Kunststoffen und Elastomeren; Thermische Analyse; Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)*. 1994, DIN 53765.
159. *Kunststoffe — Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften - Teil 2: Torsionspendel-Verfahren*. 2008, DIN EN ISO 6721-2.
160. *Thermomechanical analysis (TMA), Part 2: Determination of coefficient of linear thermal expansion and glass transition temperature*. 1999, ISO 11359-2.
161. *Standard Test Method for Thermal Diffusivity of Solids by the Flash Method*. 2001, ASTM 1461-01.
162. *Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composites Materials*, in *D5529M - 92*. 2010.
163. *Kunststoffe — Bestimmung der Zugeigenschaften*. 1996, DIN EN ISO 527 - 2.

164. Grellmann, W. and S. Seidler, *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*. 1998: Springer Verlag.
165. Ehrenstein, G.W., *Faserverbund-Kunststoffe - Werkstoffe - Verarbeitung - Eigenschaften*. 2., völlig überarbeitete Auflage. 2006: Hanser Verlag.
166. *Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials*. 1997, ASTM E 399-90.
167. *Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials*. 1999, ASTM D5045-99.
168. *Bestimmung für elektrische Prüfungen von Isolierstoffen - Teil 4, Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften*. 1969, DIN VDE 0303-4.
169. TC/SC, I.E.C., *Recommended test methods for determining the relative resistance of insulating materials to breakdown by surface discharges*. 1991, IEC 60343.
170. Lee, D.I., *Packing of Spheres and its Effect on the Viscosity of Suspensions*. Journal of Paint Technology, 1970. **42**(550): p. 579 - 587.
171. McGeary, R.K., *Mechanical Packing of Spherical Particles*. Journal of The American Ceramic Society, 1962. **44**(10): p. 513 - 522.
172. Bansal, R.K., *A Textbook of Strength of Materials*. Revised Fourth Edition. 2010: Laxmi Publications.
173. Muhammad Firdaus, S. and M. Mariatti, *Fabrication and characterization of nano filler-filled epoxy composites for underfill application*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2011. **23**(7): p. 1293-1299.
174. Huang, J.-W., et al., *Preparation of Polyimide-Silica Nanocomposites from Nanoscale Colloidal Silica*. Polymer Journal, 2007. **39**(7): p. 654-658.
175. Jin, F.-L. and S.-J. Park, *Thermal properties of epoxy resin/filler hybrid composites*. Polymer Degradation and Stability, 2012. **97**(11): p. 2148-2153.
176. Jiang, W., F.-L. Jin, and S.-J. Park, *Thermo-mechanical behaviors of epoxy resins reinforced with nano-Al₂O₃ particles*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012. **18**(2): p. 594-596.
177. Choi, J., et al., *The glass transition and thermoelastic behavior of epoxy-based nanocomposites: A molecular dynamics study*. Polymer, 2011. **52**(22): p. 5197-5203.
178. Kang, S., et al., *Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process*. Polymer, 2001. **42**: p. 879 - 887.
179. Dittanet, P. and R.A. Pearson, *Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy*. Polymer, 2012. **53**(9): p. 1890-1905.
180. Miller, K.J. and D.L. McDowell, *Mixed-mode Crack Behavior*. 1999: ASTM International.
181. Wilde, W.P.D., et al., *High Performance Structures and Materials V*. 2010: WIT Press.

182. Lu, K., et al., *Advances in Synthesis, Processing, and Applications of Nanostructures: Ceramic Transactions*. 2012: Wiley VCH-Verlag.
183. Zhou, W. and D. Yu, *Fabrication, thermal, and dielectric properties of self-passivated Al/epoxy nanocomposites*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(22): p. 7960-7968.
184. Ordóñez-Miranda, J. and J.J. Alvarado-Gil, *Thermal conductivity of nanocomposites with high volume fractions of particles*. Composites Science and Technology, 2012. **72**(7): p. 853-857.
185. Qi, W., et al., *The thermal conductivity and electrical strength of epoxy resin with different filler content of micro and nano alumina*, in *International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis*. 2012: Bali, Indonesia. p. 1110 - 1113.
186. Kochetov, R., et al., *Modelling of the thermal conductivity in polymer nanocomposites and the impact of the interface between filler and matrix*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011. **44**(39): p. 395401.
187. Voo, R., M. Mariatti, and L.C. Sim, *Thermal properties and moisture absorption of nanofillers-filled epoxy composite thin film for electronic application*. Polymers for Advanced Technologies, 2012. **23**(12): p. 1620-1627.
188. Kochetov, R., et al., *Thermal Conductivity of Nano-filled Epoxy Systems*, in *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. 2009. p. 658 - 661.
189. Peng, W., et al., *Electrical and thermophysical properties of epoxy/aluminum nitride nanocomposites: Effects of nanoparticle surface modification*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010. **41**(9): p. 1201-1209.
190. Duwe, S., et al., *A detailed thermal analysis of nanocomposites filled with SiO₂, AlN or boehmite at varied contents and a review of selected rules of mixture*. Composites Science and Technology, 2012. **72**(12): p. 1324-1330.
191. Liang, Q., et al., *Thermal Conductivity Enhancement of Epoxy Composites by Interfacial Covalent Bonding for Underfill and Thermal Interfacial Materials in Cu/Low-K Application*. IEEE Trans. Electr. Insul., 2012. **2**(10): p. 1571 - 1579.
192. Kochetov, R., et al., *Dielectric Response and Thermal Conductivity of Epoxy Resin Filled with Nanoalumina Particles of Different Size in α , γ and δ Phase*, in *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. 2010.
193. Serenko, O.A., et al., *Electrical properties of composites based on polystyrene with hybrid silicon dioxide particles*. Technical Physics, 2011. **56**(9): p. 1283-1286.
194. Ash, B.J., L.S. Schadler, and R.W. Siegel, *Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites*. Materials Letters, 2002. **55**: p. 83 - 87.
195. Barabanova, A.I., et al., *Transparent Epoxy/Silica Nanocomposites with Increased Glass Transition Temperatures*. Procedia Chemistry, 2012. **4**: p. 352-359.
196. Liu, Y.-L., et al., *Preparation and thermal properties of epoxy-silica nanocomposites from nanoscale colloidal silica*. Polymer, 2003. **44**(18): p. 5159-5167.
197. Sun, Y., et al., *Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004. **42**(21): p. 3849-3858.

198. Rittigstein, P. and J.M. Torkelson, *Polymer–nanoparticle interfacial interactions in polymer nanocomposites: Confinement effects on glass transition temperature and suppression of physical aging*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006. **44**(20): p. 2935-2943.
199. Calventus, Y., S. Montserrat, and J.M. Hutchinson, *Enthalpy relaxation of non-stoichiometric epoxy-amine resins*. Polymer, 2001. **42**: p. 7081 - 7093.
200. Guerrero, P., et al., *Influence of cure schedule and stoichiometry on the dynamic mechanical behaviour of tetrafunctional epoxy resins cured with anhydrides*. Polymer, 1996. **37**(11): p. 2195 - 2200.
201. Montserrat, S., et al., *Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system*. Thermochimica Acta, 1995. **270**: p. 213 - 229.
202. Baller, J., et al., *Interactions between silica nanoparticles and an epoxy resin before and during network formation*. Polymer, 2009. **50**(14): p. 3211-3219.
203. Zou, C., et al., *The Influence of Water on Dielectric Behavior of Silica-filled Epoxy Nanocomposites and Percolation Phenomenon*, in *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. 2007. p. 372 - 375.
204. I, C.Z., J.C. Fothergill, and S.W. Rowe, *A "Water Shell" Model for the Dielectric Properties of Hydrated Silica-filled Epoxy Nano-composites*, in *International Conference on Solid Dielectrics*. 2007: Winchester, U.K. p. 389 - 392.
205. Alamri, H. and I.M. Low, *Effect of water absorption on the mechanical properties of nano-filler reinforced epoxy nanocomposites*. Materials & Design, 2012. **42**: p. 214-222.
206. Zhou, J. and J.P. Lucas, *Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy*. Polymer, 1999. **40**: p. 5505 - 5512.
207. Zhao, H. and R.K.Y. Li, *Effect of water absorption on the mechanical and dielectric properties of nano-alumina filled epoxy nanocomposites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008. **39**(4): p. 602-611.
208. Zhou, J. and J.P. Lucas, *Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature*. Polymer, 1999: p. 5513 - 5522.
209. Nelson, J.K. and J.C. Fothergill, *Internal charge behaviour of nanocomposites*. Nanotechnology, 2004. **15**(5): p. 586-595.
210. Zhang, L.D., et al., *Dielectric Behaviour of Nano-TiO₂ Bulks*. Physica Status Solidi, 1996. **157**: p. 483 - 491.
211. Eloundou, J.P., *Dipolar relaxations in an epoxy–amine system*. European Polymer Journal, 2002. **38**: p. 431 - 438.
212. Kochetov, R., et al., *Anomalous Behaviour of the Dielectric Spectroscopy Response of Nanocomposites*. IEEE Trans. Electr. Insul., 2012. **19**(1): p. 107 - 117.
213. Kurimoto, M., et al., *Permittivity Characteristics of Epoxy/Alumina Nanocomposite with High Particle Dispersibility by Combining Ultrasonic Wave and Centrifugal Force*. IEEE Trans. Electr. Insul., 2010. **17**(4): p. 1268 - 1275.

214. Vo, H.T. and F.G. Shi, *Towards model-based engineering of optoelectronic packaging materials: dielectric constant modeling*. Microelectronics Journal, 2002. **33**: p. 409 - 415.
215. Fothergill, J.C., J.K. Nelson, and M. Fu, *Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites containing TiO₂, Al₂O₃ and ZnO fillers*. Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2004.
216. Singha, S. and M.J. Thomas, *Reduction of Permittivity in Epoxy Nanocomposites at Low Nano-filler Loadings*. Annual Report Conference on Electrical Insulation Dielectric Phenomena, 2008: p. 726 - 729.
217. Fernandez-Nograro, F., et al., *Dynamic and Mechanical Properties of DGEBA/Poly(Propylene Oxide) Amine Based Epoxy Resins as a Function of Stoichiometry*. European Polymer Journal, 1996. **32**(2): p. 257 - 226.
218. Liang, Y.L. and R.A. Pearson, *Toughening mechanisms in epoxy-silica nanocomposites (ESNs)*. Polymer, 2009. **50**(20): p. 4895-4905.
219. Irwin, P.C., et al., *Thermal and mechanical properties of polyimide nanocomposites*, in *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. 2003. p. 120 - 123.
220. Battistella, M., et al., *Fracture behaviour of fumed silica/epoxy nanocomposites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008. **39**(12): p. 1851-1858.
221. Wingard, C.D. and C.L. Beatty, *Crosslinking of an Epoxy with a Mixed Amine as a Function of Stoichiometry. II. Final Properties Via Dynamic Mechanical Spectroscopy*. Journal of Applied Polymer Science, 1990. **41**: p. 2539 - 2554.
222. Palmese, C.R. and R.L. McCullough, *Effect of Epoxy-Amine Stoichiometry on Cured Resin Material Properties*. Journal of Applied Polymer Science, 1992. **46**: p. 1863 - 1873.
223. Guo, Z., et al., *Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(27): p. 2800.
224. Liang, Y.L. and R.A. Pearson, *The toughening mechanism in hybrid epoxy-silica-rubber nanocomposites (HESRNs)*. Polymer, 2010. **51**(21): p. 4880-4890.

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

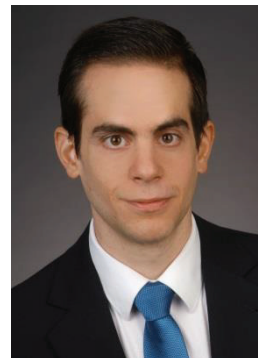
Ort, Datum

gez. Daniel Mach

Lebenslauf

Daniel Mach

Diplom-Chemieingenieur
Rankenstr. 79
90513 Zirndorf
Mail: daniel_mach@web.de



Persönliches

Geburtstag: 5. April 1987
Geburtsort: Fürth / Bayern
Familienstand: Ledig

Promotion

Seit 04/2011 **Siemens AG, Erlangen, Corporate Technology
Research and Technology Center
Wissenschaftlicher Mitarbeiter (im Rahmen der Promotionsarbeiten)**

Thema der Doktorarbeit: Entwicklung glimmerfreier Isolationssysteme auf Basis nanopartikulärer Füllstoffe in Epoxidharzen

Studium und Ausbildung

Seit 03/2011 **Friedrich-Schiller Universität Jena**

Externer Promotionsstudent an der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät, Institut für Anorganische und Analytische Chemie

01/2011 **Georg-Simon-Ohm Hochschule Nürnberg
Erlangung des akademischen Grades Dipl.-Ing. (FH)**

Diplom-Endnote: 1,9

05/2010 – 10/2010 **Siemens AG, Erlangen, CT T DE HW 3
Wissenschaftlicher Mitarbeiter (im Rahmen der Diplomarbeit)**

Thema der Diplomarbeit: Integration von Mikrosensoren in Hochspannungsisolatorpolymersystemen

Diplomarbeitsnote: 1,0

10/2006 – 03/2010 **Georg-Simon-Ohm Hochschule Nürnberg
Studiengang Angewandte Chemie**

- Studienschwerpunkte: anorganische / organische Chemie
instrumentelle Analytik, makromolekulare Chemie
- Projektarbeit: Analytik und Umwelt, Qualitative bzw. quantitative Bestimmung von Altlasten im Erdreich
- Praxissemester an der Landesgewerbeanstalt Nürnberg
Thema: Verfahren zur Bestimmung der Formaldehydabgabe aus Holzwerkstoffen nach DIN EN 717-1

09/2004 – 07/2006

Fachoberschule Fürth

Oberstufe mit Abschluss Fachabitur

Berufserfahrung

05/2010 – 03/2014

**Siemens AG, Erlangen, Corporate Technology
Research and Technology Center**

Wissenschaftlicher Mitarbeiter in organisch-/anorganischen bzw. analytischen Laboratorien

- Entwicklung, Applikation und Qualitätssicherung von werkstoffintegrierten, kapillarummantelten Faser-Bragg Sensoren
- Organisation, Durchführung und Qualitätssicherung von Routineanalytik
- Compoundierung fluider Ausgangsmomere mit nanoskaligen Füllstoffen
- Evaluierung, Weiterentwicklung, labortechnische Applikation und Qualitätssicherung der herausgearbeiteten Polymerwerkstoffe

09/2009 – 03/2010

Georg-Simon-Ohm Hochschule Nürnberg

Studieninterne Projektarbeit im Fachbereich Analytik und Umwelt

- Determinierung und Beschaffung repräsentativer Untersuchungsmaterialien
- Organisation und Durchführung adäquater Analysemethoden
- Auswertung und Darstellung der erlangten Ergebnisse

Tutor für Physikalische Chemie I

03/2009 – 07/2009

Landesgewerbeanstalt Nürnberg

Externes Praxissemester im Bereich Ökologische Produktprüfung der LGA QualiTest GmbH

- Theoretische und praktische Ausführung einer halb-automatischen Formaldehydquelle zur Akkreditierung und Normierung des Verfahrens zur Bestimmung der Formaldehydabgabe aus Holzwerkstoffen nach DIN EN 717-1
- Bewertung und Darstellung der Messergebnisse anhand gesetzlicher Vorgaben bzw. mittels der fachzentrum-internen Kriterien

Zusätzliches

Sprachen

Deutsch:	Muttersprache
Englisch:	fließend in Wort und Schrift
Arabisch:	verhandlungssicher
Französisch:	rudimentäre Grundkenntnisse

Zirndorf, 31. Juli 2014